

Schnelle Polymerisation von in Dispergier- pumpen hergestellten Emulsionen im gewickelten Rohrreaktor im Milli-Maßstab

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

Aleksandra Baljak

Hamburg

2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2015 bis November 2019 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Abgabe am 15.03.2021

Disputation am 04.06.2021

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz

Danksagung

Der größte Dank geht an Professor Dr. Hans-Ulrich Moritz, dass er mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mir dieses Thema zur Verfügung gestellt hat. Ohne ihn wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Bei Dr. Christoph Wutz möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken.

Dr. Werner Pauer war während der ganzen Zeit immer mit einer offenen Tür und einem offenen Ohr für jegliche Anliegen da. Es mangelte nie an Ideen und Hilfestellungen.

An Susanne Grieser und Michael Gröger geht ebenfalls ein großes Danke für Ihre Unterstützung bei allen täglichen Tätigkeiten. Besondere Unterstützung habe ich durchgehend auch von Kathleen Pruntsch sowie den Kollegen der Werkstatt mit und um Ansgar Weidner erhalten.

Ich möchte mich auch bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die schöne Zeit und Zusammenarbeit bedanken. Dabei sind einige Namen hervorzuheben, durch sie wurde diese ganze Zeit besonders: Christian Bernstein, Julian Koch, Nicole Monien, Sergej Diez, Mareike Bendig, Sebastian Drohn, Laurence Jacob.

Bei meinen Eltern und Schwestern möchte ich mich für die Hilfe und Unterstützung auf dem langen Weg bis hierher bedanken. Für alles was mein Mann tat und tut, reichen keine Worte aus.

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	Varianzanalyse
APS	Ammoniumperoxodisulfat
b	Begehrlichkeit
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
B_o	Bodenstein-Zahl
c	Konzentration
CCD	zentral zusammengesetzter Versuchsplan
CMC	kritische Mizellenbildungskonzentration
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient
De	Dean-Zahl
demin.	Demineralisiert
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DoE	statistische Versuchsplanung (<i>Design of Experiments</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Dynamic light scattering</i>)
e	Euler-Zahl
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion
GC	Gas-Chromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HE	Haupteffekte
θ	dimensionslose Verweilzeit
J	Stoffstrom
KCl	Kaliumchlorid
Kryo-TEM	Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie
L	Länge des Reaktors
Lsg	Lösung
M	molare Masse
Mequinol	4-Methoxyphenol
MW	Mikrowelle
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
π	Kreiszahl
PTFE	Polytetrafluorethylen
Re	Reynolds-Zahl

Abkürzungsverzeichnis

S	Styrol
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
σ	Varianz
T	Temperatur
t	Zeit
τ	mittlere Verweilzeit
THF	Tetrahydrofuran
u	Strömungsgeschwindigkeit
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
V_R	Reaktorvolumen
VA-044	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid
VIF	Varianz-Inflations-Faktor

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Zusammenfassung.....	1
2 Summary.....	5
3 Einleitung und Problemstellung.....	9
4 Stand des Wissens.....	13
4.1 Die Emulsionspolymerisation.....	13
4.1.1 Radikalische Polymerisation.....	16
4.1.2 Klassische Beschreibung der Emulsionspolymerisation.....	18
4.1.3 Copolymerisation.....	24
4.2 Verweilzeitverhalten in Strömungssystemen.....	27
4.3 Statistische Versuchsplanung.....	37
5 Experimenteller Teil.....	51
5.1 Verwendete Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation.....	51
5.2 Durchführung einer Emulsionspolymerisation.....	55
5.3 Messung der Verweilzeit der Dispergierpumpe und des gewickelten Rohrreaktors.....	55
5.4 Analytische Methoden.....	56
6 Ergebnisse und Diskussion.....	58
6.1 Verweilzeitverhalten in der Dispergierpumpe.....	58
6.2 Einfluss der Dispergierpumpe auf die Erstellung von Emulsionen.....	71
6.3 Gezielte Einstellung der Größe der Emulsionstropfen bei der Emulgierung.....	82
6.3.1 Vergleich der beiden Dispergierpumpen.....	82
6.3.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Größe der Emulsionstropfen.....	86
6.3.3 Vergleich der DLS- und Kryo-TEM-Methode zur Tropfengrößenbestimmung in der Emulsion.....	91
6.3.4 Modell zur gezielten Einstellung der Emulsionstropfengrößen.....	96
6.4 Emulsionspolymerisation von S/BA im gewickelten Rohrreaktor.....	103

6.5 Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf die Emulsionspolymerisation von S/BA.....	111
6.5.1 Einfluss der Geometrie der Wicklung auf das Verweilzeitverhalten des gewickelten Rohrreaktors	111
6.5.2 Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf den Umsatz	120
6.6 Einfluss der Größe der Emulsionstropfen auf die Polymereigenschaften	124
7 Ausblick	135
8 Literatur	137
9 Anhang.....	147
9.1 Sicherheit und Entsorgung	147
9.2 Verwendete Geräte und Software.....	150
9.3 Ergänzende Informationen zu den einzelnen Kapiteln.....	153

1 Zusammenfassung

Das Verfahren der Emulsionspolymerisation setzt sich aus dem Emulgieren und dem anschließenden Polymerisieren der Reaktionsmasse zusammen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesen Prozessen in einer kontinuierlich betriebenen Anlage im Millimetermaßstab (Milli-Reaktor). Der Emulgierprozess fand in Dispergierpumpen (Mischpumpen) statt, die gleichzeitig emulgieren und fördern können, während die Polymerisation in einem mit unterschiedlichen Geometrien gewickelten Rohrreaktor durchgeführt wurde. Das verwendete System für die Emulsionspolymerisation bestand aus den Monomeren Styrol und *n*-Butylacrylat (BA) sowie dem Emulgator SDBS und dem Initiator VA-044.

Reaktionsmischpumpen zum gleichzeitigen Mischen und Fördern wurden bereits von KNIESBURGES^[1] zur Herstellung von Acrylaten in einem kontinuierlichen Verfahren verwendet. Die Polymerisation in einem gewickelten Rohrreaktor nach einem Patent der BASF^[2] wurden von KNIESBURGES^[1] und RETUSCH^[3] durchgeführt. Während KNIESBURGES^[1] diese Mischpumpen zum gleichzeitigen Fördern und Mischen bei der Lösungspolymerisation von Acrylaten einsetzte, sollte in dieser Arbeit die Möglichkeit erforscht werden, die Mischpumpen als Dispergierpumpen einzusetzen und Emulsion in den Pumpen herzustellen. Aufbauend auf der Arbeit von RETUSCH^[3] sollte die Polymerisation in einem gewickelten Rohrreaktor untersucht werden, bei dem der Aufbau um die Dispergierpumpen zur Herstellung der Emulsionen erweitert wurde. Ziel dieser Arbeit war es die Mischpumpen hinsichtlich ihres Dispergierverhaltens zu charakterisieren. Hierbei lag der Fokus auf der Tropfengröße in der Emulsion. Mit Hilfe eines statistischen Modells konnte erfolgreich die Tropfengröße der Monomere in der Emulsion gezielt eingestellt werden, während gleichzeitig die Rezeptur im gewissen Rahmen frei wählbar war. So war es für die weiteren Untersuchungen zum Stofftransport insbesondere möglich für die einzelnen Emulsionen der Monomere jeweils die gleiche Tropfengröße oder unterschiedliche Tropfengrößen einzustellen.

Die Untersuchungen des Verweilzeit- und Strömungsverhaltens an der zur Emulsionsherstellung genutzten Dispergierpumpe ergaben bei allen Drehfrequenzen (0 Hz – 50 Hz) Verweilzeitdichtekurven, die ein Tailing aufwiesen. Es existieren somit bei allen Drehfrequenzen Totzonen im Pumpenkopf. Unabhängig vom Massendurchsatz (0.6 g/s – 1.4 g/s) weist die Dispergierpumpe bei einer Drehfrequenz von 0 Hz eine fast vollständig symmetrische Verweilzeitdichtekurve $E(t)$ auf. Wird die Drehfrequenz auf 10 Hz bis 30 Hz erhöht, hat die Verweilzeitverteilung zwei Maxima. Bei einem Betrieb mit 50 Hz ist wieder nur ein Maximum vorhanden.

Bei 10 Hz bis 30 Hz entstehen Kurzschlussströmungen, die sich bei der im Vergleich zu geringeren Drehfrequenzen vermehrt turbulenten Durchmischung (Re -Zahlen $\geq 16\,000$) bei 50 Hz zu nur noch einem Strömungsweg reduzieren. Ohne laufendes Peripheralrad liegt mit Re -Zahlen von ≤ 180 ein weitestgehend laminares Strömungsprofil vor.

Die turbulente Strömungsdynamik in der Dispergierpumpe wird von ihrer Drehfrequenz bestimmt. Der Massendurchsatz von 0.6 g/s bis 1.4 g/s ist dabei vernachlässigbar. Für das Rückvermischungsverhalten ist der Massendurchsatz ebenfalls unbedeutend. Beginnend bei Bodenzahlen von 12 bis 24 sinkt die Bo -Zahl bei laufendem Peripheralrad (≥ 10 Hz) auf Werte von < 5 , wobei der Wert von der Drehfrequenz nur wenig abhängig ist. Die Rückvermischung ist somit wie erwartet und erwünscht ein dominierender Prozess im Strömungskanal des Pumpenkopfes.

Aufgabe der Dispergierpumpen ist es, im Pumpenkopf eine Emulsion herzustellen. Die Tropfengröße der Emulsion in Abhängigkeit von der Rezeptur und der Drehfrequenz der Dispergierpumpe wurde statistisch untersucht. Bei steigender Drehfrequenz (20 Hz – 50 Hz) nimmt die Größe der Emulsionstropfen von 2000 nm auf 300 nm (DLS) ab. Mit steigendem Monomergehalt (10 % – 30 % Massenanteil) nimmt die Größe der Emulsionstropfen (1080 nm – 200 nm bei Styrol-Emulsionen, 660 nm – 190 nm bei BA-Emulsionen) ebenfalls ab. Die Zusammenhänge zwischen den Tropfengrößen und den Parametern Drehfrequenz und Monomeranteil sind bei den Styrol- und BA-Emulsionen identisch. Bei einem geringen Massenanteil an Monomer von 10 % erreicht die Emulsion erst bei hohen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe von mehr als 40 Hz Tropfengrößen von unter 1500 nm und damit auch erst eine ausreichende Stabilität der Tropfen. Mit Zunahme der Scherkräfte im Pumpenkopf durch Erhöhen der Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie Erhöhen des Monomeranteils werden abnehmende Tropfengrößen erreicht, unabhängig davon, ob eine Emulsion mit nur einem Monomer oder einer Monomermischung vorliegt. Die Streuung der DLS-Messungen wurde statistisch untersucht und liegt bei 4 % bis 8 %. Der Nachweis zur Reproduzierbarkeit ist damit gegeben.

Die mit den DLS-Messungen erhaltenen Tendenzen der Tropfengrößen in den einzelnen Emulsionen konnten mit Kryo-TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Die mit dem Kryo-TEM bestimmten Tropfengrößen der untersuchten Emulsionen sind in allen Fällen etwa um den Faktor 2 kleiner als die mit der DLS bestimmten Tropfengrößen, was durch die unterschiedliche Messmethode erklärt werden kann. Die zwei Methoden DLS und Kryo-TEM zeigen jedoch dieselben Trends und untereinander stimmende Relationen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde daher nur noch mit DLS-Messungen gearbeitet.

Schließlich wurde das statistische Modell erstellt, das es ermöglicht bei gegebener Rezeptur anhand der Drehfrequenz der Dispergierpumpe Tropfengrößen der Monomeremulsionen einzustellen. Die Modelle für BA-Emulsionen und Styrol-Emulsionen zeigen gleiches Verhalten und gleiche Tendenzen. Anhand der Vorhersage beider Modelle wurde eine Validierung durchgeführt. Die experimentelle Bestimmung der Größe der Emulsionstropfen (Styrol 337 ± 22 nm, BA 837 ± 69 nm) stimmt mit der vorhergesagten Tropfengröße des Modells (Styrol 400 nm, BA 800 nm) unter Berücksichtigung des Methodenfehlers der DLS sehr gut überein. Auf Basis dieses Modells wurden weitere Untersuchungen zum Einfluss der Tropfengröße auf den Stofftransport und die Polymerisation durchgeführt.

Der Prozess des Polymerisierens fand nach der Emulgierung in den Dispergierpumpen im gewickelten Rohrreaktor statt. Der Reaktor ist ein PTFE-Schlauch und hat einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Wanddicke von 0.5 mm. Er wird im ursprünglichen Aufbau alternierend um 7 Stangen gewickelt. Als Erweiterung wurde in dieser Arbeit der PTFE-Schlauch zusätzlich nach derselben Wickeltechnik alternierend um 11 und 15 Metallstangen gewickelt, um den Einfluss der sich jeweils daraus ergebenden unterschiedlichen Längen des geraden Stückes zwischen den Wicklungskrümmungen auf die Reaktion zu untersuchen. Ziel war das Polymerisieren mit einer mittleren Verweilzeit von unter 2 Minuten. Die gemessenen mittleren Verweilzeiten betragen je nach Förderrate (0.6 g/s bis 1.4 g/s bzw. 2.2 kg/h bis 5.0 kg/h) etwa 50 s bis 130 s. Die Emulsionspolymerisation von Styrol und BA mit SDBS als Emulgator in der Milli-Anlage mit den Dispergierpumpen zum Emulgieren und Mischen wurden mit dem Initiator VA-044 mit Umsätzen von bis zu 84.6 % durchgeführt. Der zu erwartende Trend zu höheren Umsätzen bei höheren Temperaturen (90 °C) und geringeren Massendurchsätzen (0.6 g/s) sowie höchsten Reaktorlänge von 21 m (66 mL) bzw. längerer Verweilzeit konnte nachgewiesen werden. Als ausschlaggebende Parameter bezüglich des Umsatzes konnten der Massendurchsatz sowie der Emulgator- und der Monomeranteil bestimmt werden. Die Drehfrequenz der Dispergierpumpe hat keinen Einfluss auf den Umsatz der Emulsionspolymerisation im nachgeschalteten gewickelten Rohrreaktor.

Weiter sinkt der Umsatz bei steigendem Monomergehalt. Dies kann durch die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des verringerten Volumens der wässrigen Phase (in der die Polymerisation in Latexteilchen stattfindet) bei gleichzeitig erhöhter Menge des zu polymerisierenden Monomers erklärt werden. Bei dem geringsten möglichen Massendurchsatz von 0.6 g/s, einem Massenanteil Monomer von 10 % sowie einem Massenanteil Emulgator von

10 % bezogen auf die Monomere wurde bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C ein Umsatz von 80 % erhalten.

Die Untersuchungen am gewickelten Rohrreaktor hinsichtlich seines Verweilzeit- und Strömungsverhaltens ohne Einfluss der Dispergierpumpen bei den unterschiedlichen Wicklungen ergaben näherungsweise enge und symmetrische Verweilzeitverteilungen, die ein durch *Dean*-Wirbel unterstütztes Plug-Flow Strömungsverhalten anzeigen. Bei gegebener Reaktorlänge hatte eine Erhöhung der Anzahl an Wicklungen (Erhöhung der Anzahl der *Dean*-Wirbel) bzw. eine Verkürzung der geraden Rohrstücke zwischen den Wicklungen keinen Einfluss auf die Teilchengröße und den Umsatz des erhaltenen Copolymers. Eine Veränderung der Wickelgeometrie (11, 15 Stangen bei 21 m Reaktorlänge) über den ursprünglichen Aufbau (7 Stangen) ist nicht notwendig. Mit einer Wicklung um 7 Stangen wird demnach bereits eine ausreichende Durchmischung der Reaktionslösung erzielt. Der Einfluss der Wickelgeometrie sollte in weiteren Untersuchungen bei einer Verringerung der Anzahl an Wicklungen durchgeführt werden.

Abschließend war es auf Basis aller vorhergehenden Untersuchungen nun möglich den Einfluss der Emulsionstropfengröße auf den Umsatz, den Stofftransport von Emulsionstropfen in die Latexteilchen (in denen die Reaktion stattfindet) und die Eigenschaften des fertigen Copolymers zu untersuchen. Untersuchungen zum Einfluss der in den einzelnen Monomeremulsionen jeweils selben oder unterschiedlichen Tropfengrößen (400 nm, 800 nm und 1200 nm) ergaben, dass höhere Umsätze bei höheren Tropfengrößen (10 % bei 400 nm Tropfen zu 83 % bei 1200 nm Tropfen) sowohl der Styrol- als auch der BA-Emulsionen erhalten wurden, wobei die Styrol-Tropfen im direkten Vergleich zu den BA-Tropfen mit ihrer jeweiligen Größe den stärkeren Einfluss auf den Umsatz haben. Mit den bisherigen Untersuchungen lässt sich kein Rückschluss auf den Mechanismus der Reaktion und die Sonderstellung der Tropfengröße ziehen. Weitere Untersuchungen sollten durch kinetische Simulation z.B. mit Predici auf Basis dieser Messergebnisse erfolgen, mit denen der Mechanismus näher untersucht werden kann.

Weiterhin wurde gezeigt, dass bei der Polymerisation im 21 m Reaktor und einer Verweilzeit von bis zu 2 Minuten das Einbauverhältnis der Monomere in das Copolymer dem eingesetzten Massenverhältnis von 30/70 Styrol zu BA entspricht. Die Partikelgrößen der einzelnen produzierten Copolymere (nach der Polymerisation) liegen in der Regel zwischen 46 nm und 69 nm. Dies war bei allen untersuchten Emulsionstropfengrößen der Fall. Gemessen an diesem Ergebnis, ist der Stofftransport im Bereich von Tropfengrößen von 400 nm bis 1200 nm unabhängig von der Tropfengröße der eingesetzten Emulsionen und immer groß genug.

2 Summary

The procedure of emulsion polymerization consists of two processes: the emulsifying of the reaction mass and subsequently the polymerizing of the same. The present thesis deals with these processes inside a continuously running plant of millimeter scale (milli-reactor). The emulsifying process took place in dispersing pumps (mixing pumps), which are able to emulsify and feed at the same time, while the polymerization was carried out in a wicker tube reactor using different geometries. The chemicals used for the polymerization were the monomers styrene and n-butylacrylate (BA), the emulsifier SDBS and the initiator VA-044.

Reaction mixing pumps with the ability to mix and feed simultaneously have already been used by KNIESBURGES^[1] for synthesizing acrylates in a continuously operating mode. Polymerization inside a wicker tube reactor following a patent of BASF^[2] has been carried out by KNIESBURGES^[1] and RETUSCH^[3]. While KNIESBURGES^[1] has been using these mixing pumps for feeding and mixing simultaneously for solution polymerization of acrylates, this thesis is dealing with the possibility of using the mixing pumps as dispersing pumps and producing emulsions inside them. Based on the work of RETUSCH^[3] the construction of the wicker tube reactor was expanded by using the dispersing pumps for producing emulsions. The aim of this thesis was the characterization of the mixing pumps regarding their dispersing behavior with focus on the droplet sizes in the emulsion. Using a statistical model it was possible to adjust the droplet size of the monomers in the emulsion specifically, while simultaneously the recipe for the emulsion and polymerization was freely selectable to a certain extent. For further investigations concerning mass transport it was in particular possible to adjust specifically the same or a different droplet size of the monomer for the single emulsions.

The investigations of the residence time behavior and the flow behavior for the dispersing pump used to produce emulsions revealed for all rotational frequencies (0 Hz – 50 Hz) residence time distributions with tailing. Thus, for all rotational frequencies there are dead zones in the pump head. Regardless of the mass throughput (0.6 g/s – 1.4 g/s) the dispersing pump shows for a rotational frequency of 0 Hz an almost completely symmetric residence time distribution $E(t)$. By increasing the rotational frequency at 10 Hz to 30 Hz the residence time distribution holds two maxima. Running with 50 Hz there is again only one maximum. At 10 Hz to 30 Hz short-circuiting occurs, which is reduced to a single flow path at 50 Hz, where in comparison to the low rotational frequency the turbulent mixing is increased (Re -number $\geq 16\,000$). When not running the pump, there is largely a laminar flow indicated by Re -numbers of ≤ 180 .

The turbulent flow dynamics of the dispersing pump is determined by its rotational frequencies. The mass throughput of 0.6 g/s up to 1.4 g/s is negligible on this occasion. For backmixing the mass throughput is also insignificant. Starting with Bodenstein numbers from 12 to 24 the *Bo*-number decreases when the pump is running (≥ 10 Hz) up to < 5 in which the value is only little dependent on the rotational frequency. Thus, the backmixing is as expected and as wanted a dominating process inside the flow channel of the pump head.

The dispersing pump is used to produce emulsions. The droplet size of the emulsion dependent on the recipe and the rotational frequency of the dispersing pump has been studied statistically. With an increasing rotational frequency (20 Hz – 50 Hz) the droplet size of the emulsion decrease from 2000 nm to 300 nm (DLS). With an increasing content of monomer (10 % – 30 % mass fraction) the droplet size of the emulsion decreases as well (1080 nm – 200 nm concerning the styrene emulsion, 660 nm – 190 nm concerning the BA emulsion). The correlation between the droplet sizes and the parameters rotational frequency and monomer content are identical for styrene and BA emulsions. With a low mass fraction of monomer of 10 % the emulsion reaches only at rotational frequencies of more than 40 Hz droplet sizes of less than 1500 nm and with these a sufficient stability of the droplet. With an increase of the shearing force inside the pump head by raising the rotational frequency of the dispersing pump as well as raising the monomer content decreasing droplet sizes are attained regardless of the emulsion consisting of one monomer or of a monomer mix. The statistical spread of the DLS-measurements was examined and values between 4 % and 8 %. The proof of reproducibility is thus given.

The obtained tendencies of the droplet sizes in single emulsions were confirmed by cryo TEM pictures. The droplet sizes determined by cryo TEM show in all cases smaller droplet sizes by a factor of 2 than the droplet sizes determined with DLS, which is due and therefore explainable by the different measuring methods. The two methods DLS and cryo TEM however show the same tendencies and interrelated relationships. Hence, for the further course of the thesis it was worked only with DLS measurements.

Finally, a statistical model was created, which enables the targeted adjustment of the droplet sizes in the monomer emulsion by turning the rotational frequency at a given recipe. The models for BA emulsions and styrene emulsions show the same behavior as well as the same trends. Based on the prediction of both models a validation has been carried out. The experimental determination of the droplet sizes of the emulsions (styrene 337 ± 22 nm, BA 837 ± 69 nm) fits the predicted values of the model (styrene 400 nm, BA 800 nm) under consideration of the method error of the DLS very well. Based on this model further investigations concerning the

influence of the droplet sizes on the mass transport and the polymerization have been carried out.

The polymerization took place in the wicker tube reactor after the emulsifying of the reaction mass in the dispersing pump. The reactor is a tube made of PTFE and has an inner diameter of 2 mm and a thickness of 0.5 mm. In the original construction the tube is coiled alternating around 7 poles. As an extension in this thesis following the alternating coiling technique the PTFE tube was additionally coiled around 11 and 15 metal poles in order to study the influence of the resulting straight parts between the windings varying in length on the polymerization. The aim was a polymerization with a mean residence time of less than 2 minutes. The measured mean residence times amount to from 50 s up to 130 s depending on the mass flow (0.6 g/s to 1.4 g/s or 2.2 kg/h to 5.0 kg/h). The emulsion polymerization of styrene and BA with SDBS as emulsifier inside the milli plant with the dispersing pumps for emulsifying and mixing was carried out with the initiator VA-044 with a yield of up to 84.6 %. The expected trend to higher yields at higher temperatures (90 °C) and lower mass throughput (0.6 g/s) as well as the most possible length of the tube of 21 m (66 mL) respectively a longer residence time was demonstrated. The mass throughput as well as the emulsifier and monomer content have been identified as decisive parameters concerning the yield. The rotational frequency of the dispersing pump takes no influence on the yield of the emulsion polymerization in the downstream wicker tube reactor.

Further the yield decreases with an increasing monomer content. This can be explained by the reduced reaction rate based on the reduced volume of the aqueous phase (in which the polymerization takes place inside latex particles) and at the same time increased quantity of the monomer to be polymerized. At the lowest possible mass throughput of 0.6 g/s, a monomer mass fraction of 10 % as well as an emulsifier mass fraction of 10 % based on the monomers a yield of 80 % was obtained at a reaction temperature of 90 °C.

The studies on the wicker tube reactor regarding its residence time behavior and its flow behavior without taking the dispersing pump into account revealed for the different windings approximately close and symmetrical residence time distributions, which indicate a plug flow supported by Dean vortexes. For a given length of the tube reactor the increase of the number of windings (increase of Dean vortexes) respectively the decrease of the straight part between the windings has no influence on the particle size and the yield of the obtained copolymer. A change in the geometry of coiling (11, 15 poles for a tube reactor length of 21 m) beyond the original structure (7 poles) is not necessary. With the coiling around 7 poles a sufficient mixing

of the reaction mass is already obtained. The influence of the geometry of coilin should be studied within a decrease of the number of windings.

Based on all previous investigations it was finally possible to investigate the influence of the droplet sizes in the emulsion on the yield, the mass transport from the emulsion droplets to the latex particles (inside which the reaction takes place) and on the properties of the copolymer. Examinations on the influence of the same or different droplet sizes in the single monomer emulsions (400 nm, 800 nm and 1200 nm) showed a higher yield when bigger droplet sizes in the both styrene and BA monomer emulsions have been used in the polymerization (10 % yield at droplet sizes of 400 nm, 83 % yield at droplet sizes of 1200 nm), where in direct comparison to the BA droplets the styrene droplets have a bigger influence on the yield. So far, the investigations do not allow to draw a conclusion about the mechanism of the reaction and the special position of the droplet sizes. Based on these measurement results future investigations should be using kinetic simulations as Predici e.g. in order to examine the mechanism more closely.

Farther it was shown that at the polymerization in the reactor of 21 m of length and a residence time of up to 2 minutes the installation ratio of the monomers in the copolymer matches the inserted mass ratio of 30/70 of styrene to BA. The particle sizes of the individually produced copolymers (after the polymerization) lie usually between 46 nm and 69 nm. This was the case for all examined droplet sizes of the emulsions. Measured by this result in the range of droplet sizes from 400 nm to 1200 nm the mass transport does not depend on the droplet size of the used emulsion and is in this range always big enough.

3 Einleitung und Problemstellung

Die Emulsionspolymerisation ist ein vielseitiges und industriell weit verbreitetes Polymerisationsverfahren. Die globale Nachfrage der Emulsionspolymerisate wird für das Jahr 2020 auf 43 Milliarden US-Dollar geschätzt.^[4] Im Jahr 2014 lag sie bei 31.5 Milliarden US-Dollar. Damit nehmen Emulsionspolymerisate eine bedeutende Rolle in der Kunststoffindustrie ein. Der Einsatz der Produkte erstreckt sich unter anderem auf Beschichtungen, Klebstoffe und Farben.

Die Emulsionspolymerisation wird bisher im industriellen Maßstab in diskontinuierlichen und halbkontinuierlichen Betriebsweisen durchgeführt. Aus ökonomischen und reaktionstechnischen Gründen findet immer öfter die Übertragung des Polymerisationsprozesses auf eine kontinuierliche Betriebsweise statt. Der Vorteil kontinuierlicher Verfahren im Vergleich zu einem diskontinuierlichen Batch-Prozess liegt in einem stabilen Prozessablauf (*steady state regime*), höheren Raum-Zeit-Ausbeuten und gleichbleibender Produktqualität. Es entfallen die für die Produktion ungenutzten Zeiten für das Entleeren, Reinigen und wieder Befüllen des Reaktors für den Batch-Betrieb. Die durchgehende Produktion verringert zudem die Kosten und den Zeitbedarf zur Reinigung der Anlage nach jeder Reaktion.

In den 1990ern setzten erste Produktionen sogenannter mikroskaliger Reaktorkomponenten für die kontinuierliche Anwendung ein. Mit dem Einsatz solcher kleindimensionierten Einheiten vom Milli- bis hin zum Mikrobereich wurden neue Wege in der technischen Synthese ermöglicht.^[5] Es wurde eine starke Verringerung der Transportwege der Reaktionskomponenten mit Abmaßen bis zu einigen 100 μm im Durchmesser erreicht. Damit ist ein Optimum an Reaktionskontrolle in Bezug auf Wärmeeintrag, Durchmischung und Reaktion mit deutlicher Verringerung an Nebenreaktionen möglich. Die Durchführung kontinuierlicher Verfahren bereits in Milli-Reaktoren liefert aufgrund des deutlich höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses den Vorteil einer höheren Beherrschbarkeit stark exothermer Reaktionen. In dieser Arbeit sollte ein Milli-Reaktor verwendet werden, der einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Länge von 21 m hat.

Der vollständige Prozess einer Emulsionspolymerisation setzt sich aus dem Emulgieren und dem anschließenden Polymerisieren der Reaktionsmasse zusammen.^[5] Der Emulgiervorgang spielt besonders bei sautfreien Emulsionspolymerisationen eine wichtige Rolle, da er starken Einfluss auf die Stabilität und die Größe der Tropfen in der Emulsion nimmt.

Für den Emulgierprozess soll in der vorliegenden Arbeit eine Dispergierpumpe eingesetzt werden, die die Besonderheit hat, dass sie gleichzeitig emulgieren und fördern kann. Es handelt sich um eine Peripheralradpumpe, bei der das Medium durch Schaufeln durch den Pumpenkopf bewegt wird. Während KNIESBURGES^[1] diese Mischpumpen zum gleichzeitigen Fördern und Mischen sowie Beginn der Lösungspolymerisation von Acrylaten einsetzte, sollte in dieser Arbeit die Herstellung einer Emulsion in den Mischpumpen untersucht werden, um sie als Dispergierpumpe einzusetzen.

In dieser Arbeit soll statistische Versuchsplanung eingesetzt werden. Die statistische Versuchsplanung ermöglicht es, statistisch verlässliche Ergebnisse mit möglichst wenig Versuchen zu erhalten. Die statistische Betrachtung ergibt ein Modell, anhand dessen die Zielgröße anhand der Einflussgrößen berechnet werden kann.

Ein Schritt bei der Emulsionspolymerisation ist die Herstellung der Emulsion. In dieser Arbeit soll zur Herstellung der Emulsion eine spezielle Dispergierpumpe eingesetzt werden, die die Mischung aus Monomer, Emulgator, Initiator und der kontinuierlichen Phase Wasser fördert und gleichzeitig im Pumpenkopf mit einem schnell drehenden Peripheralrad (bis 50 Hz) emulgiert. Eine Aufgabe ist, abhängig von der Drehzahl der Dispergierpumpe die Tropfengröße der dabei entstehenden Emulsion bei unterschiedlichen Rezepturen zu untersuchen. Weiter soll durch statistische Untersuchungen die beim Emulgiervorgang relevanten Parameter, wie z.B. der Monomer-, Emulgatorgehalt und die Umdrehungszahl der Dispergierpumpe, modelliert und validiert werden. Neben der Ermittlung der relevanten Einflussgrößen auf die Tropfengröße ist es ein Ziel mit Hilfe dieses Modells bei gegebenen Rezepturen unterschiedliche Emulsionstropfengrößen einzustellen beziehungsweise gleiche Emulsionstropfengrößen bei unterschiedlichen Rezepturen zu erhalten. Übergeordnetes Ziel soll sein, den Einfluss der Emulsionstropfen auf die anschließende Polymerisation zu untersuchen.

Das in dieser Arbeit betrachtete System für die Emulsionspolymerisation soll aus den Monomeren Styrol und *n*-Butylacrylat sowie dem Emulgator SDBS und dem Initiator VA-044 bestehen. Die Copolymerisation soll in einer kontinuierlich betriebenen Anlage im Milli-Maßstab durchgeführt werden, der die beiden Dispergierpumpen vorgeschaltet sind. Ziel ist es die Polymerisation von in Dispergierpumpen hergestellten Emulsionen zu untersuchen. Die Polymerisation findet dabei nicht in den Pumpen selbst, sondern ausschließlich in dem nachgeschalteten Reaktor statt.

Kontinuierliche Reaktionen werden im technischen Maßstab oft in Rohrreaktoren durchgeführt.^[6] Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ergibt sich im Rohr ein laminares

Strömungsprofil, dass dazu führt, dass die Verweilzeitverteilung des Mediums breit wird, weil ein Teil der Volumenelemente eine kurze Verweilzeit hat und ein Teil der Volumenelemente eine längere Verweilzeit hat. Um dies zu umgehen kann die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden und so ein turbulentes Strömungsverhalten erzeugt werden, dass zu einer engen Verweilzeitverteilung führt. Dabei findet eine Durchmischung des Mediums in radialer Richtung (entlang des Rohrquerschnitts) statt. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung des Strömungsverhaltens ist die Reynolds-Zahl (*Re*-Zahl). Eine Weiterentwicklung auf dem Gebiet ist der gewickelte Rohrreaktor, bei dem zusätzlich durch Windungen, die durch die Wickeltechnik entstehen, sogenannte Dean-Wirbel auftreten und für eine zusätzliche Durchmischung in radialer Richtung sorgen. Diese werden durch die *Dean*-Zahl charakterisiert.

In dieser Arbeit soll auch das Strömungsverhalten und die Polymerisation in einem gewickelten Rohrreaktor untersucht werden. Als Reaktor dient ein PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Wanddicke von 0.5 mm. Daraus ergibt sich ein Reaktorvolumen von 3.14 mL/m. Er wird alternierend um 7 Stangen gewickelt entsprechend der Geometrie aus der Patentschrift der BASF SE^[2]. RETUSCH hat sich in seiner Arbeit^[3] mit einem Milli-Reaktor, der der patentierten Wickelgeometrie entspricht, beschäftigt und mit einer Länge von 17.6 m Verweilzeiten von 2 – 12 Minuten realisiert.

Die Wicklungsgeometrie ergibt sich bei diesem Aufbau aus der Anzahl an Stangen, um die der Reaktor gewickelt wird. Die Anzahl der Stangen beeinflusst die Anzahl an Wicklungen bei gegebener Reaktorlänge bzw. die Länge des geraden Segments zwischen den Wicklungen und den Krümmungsradius in einer Wicklung. Daher soll der Aufbau auf 11 und 15 Stangen erweitert werden und der Einfluss der veränderten Wicklungsgeometrie auf das Verweilzeitverhalten und die Polymerisation untersucht werden. Es soll untersucht werden, ob eine Erhöhung der Anzahl Wicklungen, bzw. Verkürzung der geraden Segmente bei gegebener Reaktorlänge einen Einfluss auf den Umsatz, Teilchengröße und Copolymerzusammensetzung hat.

Ziel dieser Arbeit soll es insgesamt sein, die schnelle Emulsionspolymerisation mit Verweilzeiten von unter 2 Minuten zu erreichen und zu untersuchen. Bei Reaktorlängen von maximal 21 m ergeben sich Reaktorvolumina von bis zu 66 mL und bei technisch bedingten Förderraten 0.6 bis 1.4 g/s (2.16 kg/h bis 5.0 kg/h) ergeben sich bei 21 m Reaktorlänge eine hydrodynamische Verweilzeit von etwa 55 bis 110 Sekunden. Neben Systemparametern wie Monomer-, Emulgator- und Initiatorgehalt sollen auch die beiden Einflussgrößen Reaktionstemperatur und Massendurchsatz in Bezug auf den Umsatz der Reaktion und Teilchengrößen untersucht werden.

Die Dispergierpumpen sollen es ermöglichen anhand der eingestellten Drehfrequenz verschieden große Emulsionstropfen bei gleichbleibender Rezeptur herzustellen. Die Emulsionstropfengröße hat unter anderen einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche und den mittleren Teilchenabstand und damit einen Einfluss auf den Stofftransport der Monomere in der kontinuierlichen Wasserphase. Es sollen mit verschiedenen gezielt eingestellten Emulsionstropfengrößen kontinuierliche Polymerisationen im Milli-Reaktor durchgeführt und untersucht werden, ob dies einen auf den Umsatz, die Partikelgröße des Copolymers oder die Polymerzusammensetzung sowie Molmassenverteilung hat.

4 Stand des Wissens

4.1 Die Emulsionspolymerisation

Die Kunststoffindustrie bildet mit über 1.5 Millionen Beschäftigten in fast 60 000 Unternehmen einen wichtigen Wirtschaftszweig innerhalb der Europäischen Union (EU).^[7] Sie liegt auf dem siebten Platz bezüglich der industriellen Wertschöpfung und befindet sich damit knapp hinter der chemischen Industrie und reihauf mit der Pharmaindustrie. Die Kunststoffindustrie erwirtschaftete im Jahr 2017 über 350 Milliarden Euro Umsatz. Die weltweite Kunststoffproduktion betrug 348 Millionen Tonnen. Dabei entfielen 64.4 Millionen Tonnen Kunststoff an die 28 EU-Länder sowie Norwegen und die Schweiz. Dies entspricht einem Anstieg von mehr als vier Millionen Tonnen an Kunststoffen gegenüber dem Vorjahr 2016. Weltweit lag der Anstieg von 2016 auf 2017 bei 13 Millionen Tonnen Kunststoff.

Von den unterschiedlichen Polymerisationsverfahren innerhalb der Kunststoffindustrie zählt die Emulsionspolymerisation zu den wichtigsten. Weit über 90 % der industriellen Polymerdispersionen werden durch Emulsionspolymerisation erzeugt.^[8] Die Studie *Emulsion Polymers Market (Acrylics, Styrene-butadiene Latex, Vinyl Acetate Polymers, Polyurethane, and Others) for Paints & Coatings, Paper & Paperboard, Adhesives, Textiles & Non-woven, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2014 – 2020* aus dem Jahr 2015 von Zion Market Research schätzt, dass die globale Einnahme auf dem Emulsionspolymerisationsmarkt bis Ende 2020 im Vergleich zu 2014 um 36.5 % steigen wird.^[4] Dies entspräche einer jährlichen Wachstumsrate von etwa 6 %.

Die mitunter erste breite Verwendung der Emulsionspolymerisation geht auf die Weltkriege zurück. Im ersten Weltkrieg herrschte in vielen Gebieten Europas, im zweiten dann auch in den Vereinigten Staaten von Amerika Kautschukmangel durch verlorene Zugänge zu den Kautschukquellen.^[9] Naturkautschuk ist das *cis*-1,4-Polyisopren, das in natürlicher Form als Pflanzensaft u.a. der Baumes *Hervea Brasiliensis* gewonnen und zur Herstellung von Reifen genutzt wird. Die ersten Patente bezüglich Synthesekautschuks gehen auf FRITZ HOFMANN^[10, 11] zurück, der das weltweit erste Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk entwickelte. Vor allem im zweiten Weltkrieg begann durch den Naturkautschukmangel die große technische Produktion des Synthesekautschuks, ein Produkt der Emulsionspolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol.^[8, 12] Es wird neben der Produktion von Reifen auch für Dichtungen sowie Transportbänder verwendet. Heute gehören neben den Butadien-Styrol-Copolymeren auch

Vinylacetathomo- und copolymere und Polyacrylester zu den größten Produktklassen der Polymerdispersionen.^[8, 13] In Abbildung 4.1. ist die Einteilung der Produkte der Polymerdispersionen nach Produktklassen dargestellt.

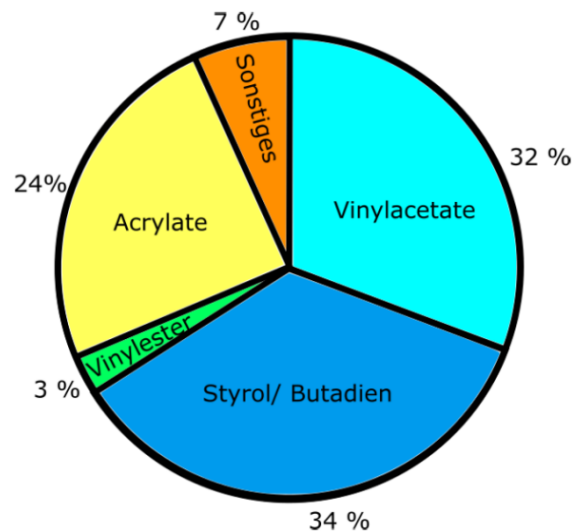


Abbildung 4.1: Polymerdispersionen nach Produktklassen.^[nach 8]

Weitere kleinere Spezialprodukte des Herstellungsverfahrens mittels Emulsionspolymerisation sind Ethylen-, Styrol-, Vinylester-, Vinylchlorid-, Vinylidenchlorid-, Chloropren- und Polyurethandispersionen. Dies verdeutlicht auch den Vorteil der Emulsionspolymerisation, dass den direkten Einsatz der erhaltenen Dispersionen z.B. in Farben, Verdickern, Klebstoffen, Papier- und Teppichrückseitenbeschichtungen erlaubt sowie die Nutzung als Zusätze für die Schlagzähigkeitsmodifizierung von Kunststoffen. Die Liste der möglichen Anwendungen für das Herstellungsverfahren mittels Emulsionspolymerisation erstreckt sich unter anderem weiter auf die Medizin. Ein Wirkstoff wird hierbei mittels Miniemulsionspolymerisation in Latexpartikel verkapselt und im Körper gezielt freigesetzt.^[14]

In der Emulsionspolymerisation wird weitestgehend vollständig auf organische Lösungsmittel verzichtet. Es wird Wasser als Reaktionsmedium verwendet.^[8] In dieses wird ein wasserlöslicher Initiator, ein wasserunlösliches Monomer oder auch Monomergemische und je nach Reaktions- und Produkteigenschaften auch ein Additiv eingebracht. Mithilfe eines Emulgators werden diese Substanzen miteinander vermengt. Im Vergleich zu anderen Verfahren wie der Substanz- oder Lösungspolymerisation bietet die Emulsionspolymerisation einige Vorteile. Durch die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium kommt es zu keinem hohen Anstieg der Viskosität der gesamten Reaktionsmasse. Dadurch wird sowohl das Rühren dieser Masse

als auch die Abfuhr der bei der Reaktion entstehenden Wärme erleichtert. Letztere wird durch die hohe Wärmekapazität von Wasser zusätzlich positiv beeinflusst. Ein weiterer wichtiger Vorteil im Vergleich mit anderen Polymerisationsverfahren liegt in der Kinetik. Bei der Emulsionspolymerisation sind im Gegensatz zu den anderen Polymerisationsverfahren die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht nicht gegenläufig.^[15] Damit ist es möglich hohe Molmassen ohne Reduzierung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen.

Nachteile der Emulsionspolymerisation sind die relativ aufwändige und somit kostenintensive Aufarbeitung der Produkte aufgrund der Kontamination des synthetisierten Polymers mit dem Emulgator und eventuell mit Additiven, die im Polymer bzw. in der Latexdispersion verbleiben. Dabei kann es zu sowohl negativen als auch positiven Veränderungen der Eigenschaften der Dispersion kommen.^[16] Zu diesen gehören in Abhängigkeit des Typs und der Konzentration des Emulgators die Wasserempfindlichkeit und Quellbarkeit des Polymers sowie seine rheologischen Eigenschaften. Weiter sind viele Emulgatoren umweltschädlich.^[17] Dies wirkt sich nochmal aufwändig und damit wieder kostenintensiv auf das Auswaschen von beispielsweise Beschichtungen aus.^[18] Es finden nicht nur die Polymerdispersionen, sondern auch das getrocknete Polymer technische Anwendung. Hierbei ist die Trocknung ein ebenfalls aufwändiger und kostenintensiver Schritt, da die Wasserphase bei der Emulsionspolymerisation einen hohen Anteil von mindestens 40 % ausmacht.

Die erste allgemeine Beschreibung der Emulsionspolymerisation und des Mechanismus geht zurück auf HARKINS^[19] im Jahre 1947. Davon ausgehend entwickelten im Jahr darauf SMITH und EWART^[20] eine quantitative Darstellung der Kinetik der Emulsionspolymerisation. Größere Fortschritte bezüglich der Grundlagen des bei der Emulsionspolymerisation ablaufenden Mechanismus gelangen erst in den späten 60er und späten 70er Jahren. Sie wurden von GARDON^[21 - 27] und HANSEN und UGELSTAD^[28 - 31] entwickelt. Vom klassischen Mechanismus all dieser Arbeiten ausgehend gehört die Emulsionspolymerisation zu den radikalischen Polymerisationen. In der Literatur finden sich jedoch seit den 70er Jahren auch Arbeiten über anionische und auch übergangsmetallkatalysierte Polymerisationen in Emulsion.^[32 - 34] Weiter wird auch von Polyadditionen in Emulsion berichtet.^[35] In solchen Fällen wird von Heterophasenpolymerisation gesprochen, bei der bis zu fünf Phasen zu berücksichtigen sind. Für solche Fälle wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur [36, 37] verwiesen.

Obwohl die Darstellung erster Theorien bezüglich von Emulsionspolymerisationen schon viele Jahrzehnte zurückliegt, sind ihre komplexen Mechanismen noch nicht vollständig verstanden und werden auch weiter beforscht.^[38 - 43] Gerade die Abhängigkeit der Emulsionseigenschaften

von verwendeten Monomeren und Additiven bietet eine Fülle an Variationen, dass für die Forschung auf diesem Gebiet wohl auch in naher Zukunft kein Ende in Sicht sein wird. LI, CHENG und HAN beispielsweise beschreiben die Mechanismen von emulgatorfreien Polymerisationen von Styrol in Aceton-Wasser-Gemischen,^[44] während sich OKUBO, KOBAYASHI, MATOBA und OSHIMA wiederum mit mechanistischen Besonderheiten von Emulsionspolymerisationen unter Verwendung von nicht-ionischen Tensiden als Emulgatoren beschäftigen.^[45]

4.1.1 Radikalische Polymerisation

Polymerisationen verlaufen je nach der Art des verwendeten Initiators nach unterschiedlichen Mechanismen. Emulsionspolymerisationen laufen im Allgemeinen mit dem Einsatz von radikalischen Initiatoren nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation ab. Erste Studien zu den Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation sind seit den 20er Jahren bekannt.^[12, 15, 46, 47] Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation wird in vier Teilschritte unterteilt:

- Radikalbildung
- Kettenstart
- Kettenwachstum
- Kettenabbruch.

Der Initiatorzerfall ist der häufigste Schritt zur Radikalbildung. Gleichzeitig ist er auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Polymerisationsreaktion. Initiatoren sind Substanzen mit einer leicht homolytisch spaltbaren Bindung. Typischerweise werden thermisch spaltbare Substanzen verwendet wie Azo- oder Peroxoverbindungen (Abb. 4.3). Ionisierende Strahlung wird auch zur Radikalbildung eingesetzt. Es dienen jedoch auch UV-sensible Verbindungen oder auch Redoxsysteme als Radikalquellen (Abb. 4.2).^[48]

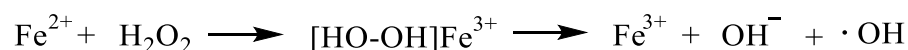
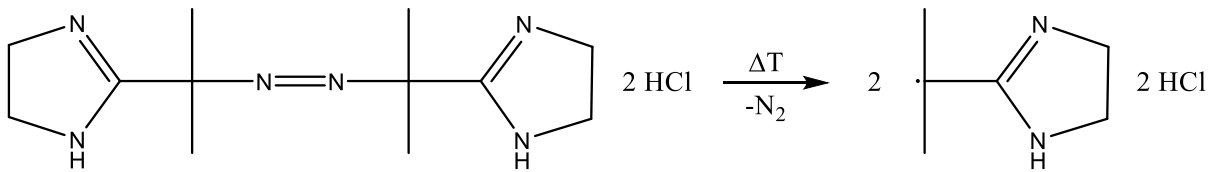


Abbildung 4.2: Beispiel für die Bildung von Radikalen durch Spaltung von Wasserstoffperoxid mittels Reduktion.



2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochlorid (VA-044)

Abbildung 4.3: Beispiel für die Bildung von Radikalen durch thermisch induzierten homolytischen Zerfall des Initiators.

Wird ein Initiatormolekül gespalten, bilden sich zwei Radikale (Gl. 4.1).



Eins der gebildeten Initiatorradikale reagiert mit einem Monermolekül. Monomer sind in den meisten Fällen Substanzen mit einer C=C-Doppelbindung, häufig in Vinylstellung oder Substanzen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen im Molekül. Bei der Reaktion des Initiatorradikals mit einem Monermolekül bildet sich ein Monomerradikal, ein sogenanntes Kettenstartradikal (Gl. 4.2).

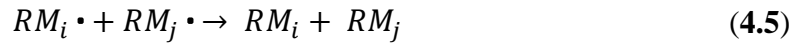


Im Kettenwachstumsschritt reagieren weitere Monermoleküle mit einem Monomerradikal. Durch immer weiteres Anknüpfen von Monomeren an diese wachsende Kette erfolgt zunächst die Bildung eines Oligomers und schließlich die Bildung des Polymers (Gl. 4.3).



Die Kette wächst solange weiter bis entweder kein Monomer mehr vorhanden ist oder es zu einer sogenannten Kettenabbruchsreaktion kommt. Eine solche Terminierung kann mittels Rekombination (Gl. 4.4) oder Disproportionierung (Gl. 4.5) erfolgen.





Im Fall eines Abbruchs durch die Rekombination kommt es zu einer starken Erhöhung der molaren Masse des synthetisierten Polymers. Bei einem Kettenabbruch durch Disproportionierung bleibt die molare Masse unbeeinflusst.^[49]

4.1.2 Klassische Beschreibung der Emulsionspolymerisation

Die Reaktionsmasse bei einer Emulsionspolymerisation besteht aus einer kontinuierlichen Phase, bei der es sich in der Regel um Wasser handelt, und einem schlecht wasserlöslichem Monomer, welches in der kontinuierlichen Phase dispergiert ist. Zur Stabilität wird ein Emulgator eingesetzt, der sehr gut wasserlöslich ist und an der Oberfläche der Monomertropfen absorbiert wird. Die nicht absorbierten Emulgatormoleküle liegen frei in der Wasserphase vor und bilden in dieser Mizellen, wenn die Emulgatorkonzentration oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) liegt. Zu den typischen Emulgatoren gehören Natriumdodecylsulfat und Dialkylsulfosuccinate. Es handelt sich bei beiden um anionische Emulgatoren. Durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisieren sie die gebildeten Teilchen in der wässrigen kontinuierlichen Phase. Nichtionische Emulgatoren kommen bei der Emulsionspolymerisation ebenfalls zum Einsatz. Sie stabilisieren die Teilchen dann sterisch, werden häufig jedoch in Kombination mit anionischen Emulgatoren eingesetzt. Weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgatoren beschreiben den Einsatz von sogenannten reaktiven Emulgatoren.^[50, 51] Bei diesen kann es sich um sogenannte *Inisurfs* handeln, eine Kombination aus Emulgator und oberflächenaktivem Initiator,^[52 - 56] um sogenannte *Transurfs*, eine Kombination aus Emulgator und Transferreagenz auf Thiol-Basis^[57 - 61] oder um sogenannte *Surfmers*, eine Kombination aus Emulgator und Monomer.^[62 - 67]

Der Reaktionsverlauf einer Emulsionspolymerisation wird nach dem klassischen Modell von HARKINS^[19] aus dem Jahr 1947 in drei Phasen unterteilt: die Teilchenbildungs-, die Teilchenwachstums- und die Monomerverarmungsphase. Alle drei Phasen sind schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Nach Zugabe eines Initiators und dessen Zerfall liegen Radikale in der Reaktionsmasse für die Emulsionspolymerisation vor (Abb. 4.4, I). Sie reagieren mit den wenigen in Wasser gelösten Monomermolekülen und bilden Monomerradikale bzw. Kettenstartradikale. Durch das Anlagern weiterer Monomermoleküle wachsen die Oligomere bis ihre

Ketten eine bestimmte Hydrophobie erreichen und die Oligomerradikale daraufhin in die Mizellen eintreten. Dort reagieren sie mit den Monomeren in der Mizelle weiter und es entstehen sogenannte Latexteilchen. Die Initiatorradikale können auch direkt in die Mizellen diffundieren und dort mit den Monomermolekülen Kettenstartradikale, Oligomerradikale und schließlich Latexteilchen bilden. Die Phase der Teilchenbildung läuft solange Mizellen vorhanden sind und endet mit deren Verbrauch. Die Teilchenwachstumsphase setzt daraufhin direkt ein.

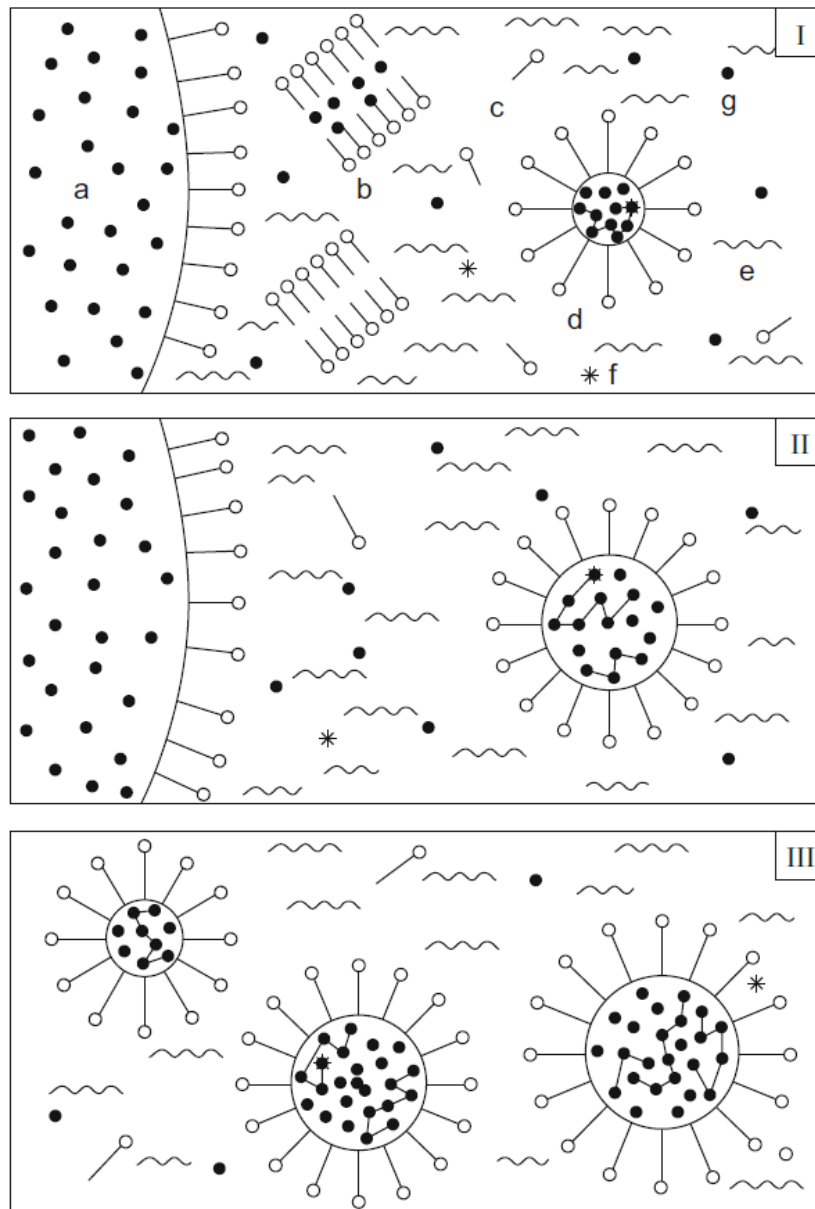


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der drei Phasen einer Emulsionspolymerisation.^[nach 68]
I: Teilchenbildungsphase, *II:* Teilchenwachstumsphase, *III:* Monomerverarmungsphase. *a* Monomertropfen, *b* Mizellen, *c* Emulgator, *d* Latexteilchen, *e* Wasser, *f* Radikal, *g* Monomer.

Zu Beginn liegen in der Teilchenwachstumsphase (Abb. 4.4, II) monomer-gequollene Latexteilchen, freie Emulgatormoleküle, Monomertropfen und verschiedene Radikale vor. Es werden keine neuen Teilchen gebildet. Die Anzahl der Latexteilchen bleibt konstant. Die Monomermoleküle aus den Monomertropfen diffundieren durch die Wasserphase in die Latexteilchen hinein, so dass diese während des konstanten Monomernachschubes auch konstant wachsen. Zur Stabilisierung lagern die Latexteilchen weitere freie Emulgatormoleküle an ihrer Oberfläche an. Die Teilchenwachstumsphase endet mit dem Verbrauch der Monomertropfen. In der letzten Phase des Reaktionsverlaufs einer Emulsionspolymerisation, der Monomerverarmungsphase (Abb. 4.4, III), liegen lediglich noch die mit Monomer gequollenen Latexteilchen und eventuell vereinzelte freie Emulgatormoleküle und die ein oder anderen im Wasser gelösten Monomermoleküle vor. Das Monomer in den Latexteilchen wird weiter radikalisch verbraucht und die Polymerisationsreaktion letztendlich abgeschlossen.

Der Reaktionsverlauf für die Emulsionspolymerisation nach dem Modell von HARKINS berücksichtigt ausschließlich die Polymerisation in den Latexteilchen. Die Polymerisation in den Monomertropfen wird mit der Begründung, dass im Rahmen des Emulgierprozesses deutlich mehr Mizellen als Monomertropfen entstehen und deren kombinierte Oberfläche, durch die die Initiatoren eintreten, somit um den Faktor 10^3 bis 10^5 höher liegt als die der Monomertropfen,^[69] gänzlich vernachlässigt.

Der kinetische Verlauf einer klassischen Emulsionspolymerisation wird in drei Intervalle unterteilt, die mit den drei Phasen des Reaktionsverlaufs bei der Emulsionspolymerisation übereinstimmen. Das Diagramm in Abbildung 4.5 veranschaulicht die Einteilung des Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit in die drei Geschwindigkeitsintervalle.^[70]

Im ersten Intervall steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Es werden Teilchen gebildet (Teilchenbildungsphase). Mit dem Anstieg der Teilchenanzahl steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Maximum sowohl der Teilchenanzahl als auch der Reaktionsgeschwindigkeit ist erreicht, wenn keine Mizellen mehr vorliegen und keine weiteren Latexteilchen mehr gebildet werden können. Während der darauffolgenden Teilchenwachstumsphase bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit in vereinfachenden Annahmen konstant (Intervall 2). Die Reaktion findet hauptsächlich in den Latexteilchen statt. Der Ausgleich des Monomerverbrauchs innerhalb des Latexteilchens durch Stofftransport weiterer Monomermoleküle aus den Monomertropfen in die Latexteilchen und der damit als konstant anzunehmenden Teilchenanzahl und Monomerkonzentration in den Latexteilchen führen zu der in vereinfachenden Annahme dargestellten gleichbleibenden Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Intervall. Tatsächlich findet in der

Wachstumsphase ein leichter Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit statt. Die Forschungsgruppe um EL-AASSER und KLEIN^[71 - 73] begründet den Geschwindigkeitsanstieg mit Partikelbildung, die über sowohl Intervall 1 als auch Intervall 2 hinausgeht. CARRO et al.^[74] hingegen erklären den Geschwindigkeitsanstieg im zweiten Intervall mit Koagulation.

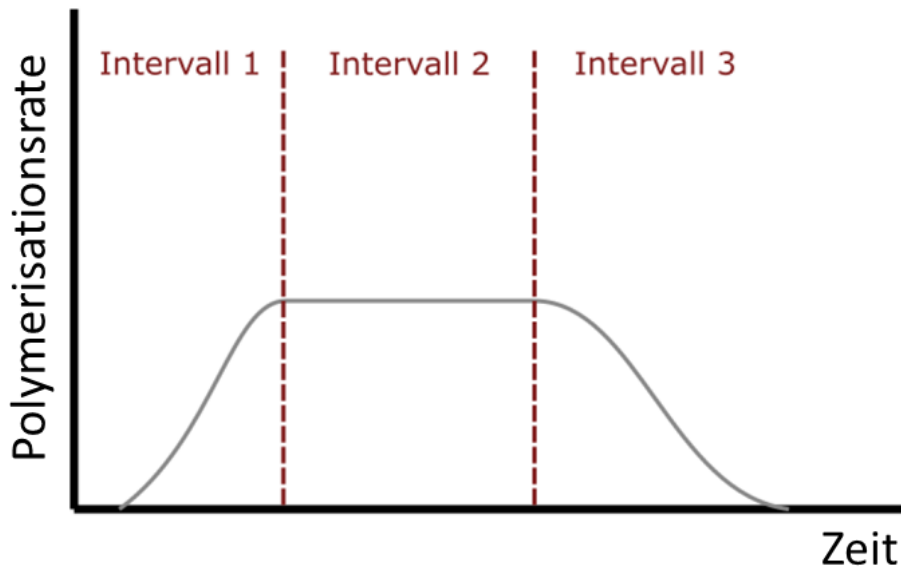


Abbildung 4.5: Darstellung der Polymerisationsrate gegen die Zeit in vereinfachenden Annahmen.^[nach 70]

Mit dem Verbrauch aller Monomertropfen endet schließlich das Intervall 2 in der Teilchenwachstumsphase. Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit geht in das Intervall 3, die Monomerverarmungsphase, über. Mit dem Verbrauch aller Monomermoleküle in den Latexteilchen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit immer weiter bis sie ihren Nullpunkt erreicht.

Bei Polymerisationen im Allgemeinen kann bei höheren Umsätzen, zu denen es in Intervall 3 kommt, eine Beschleunigung der Reaktion bzw. eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. In solchen Fällen wird vom sogenannten Gel-Effekt oder auch vom Trommsdorff-Norrish-Effekt gesprochen. Zu einer solchen Selbstbeschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt es aufgrund einer Temperaturerhöhung, die das Resultat unzureichender Wärmeabfuhr ist.^[75] Erklärungen folgten von SCHULZ und BLASCHKE.^[76] Der Grund für die Beschleunigung liege in der Erhöhung der Verzweigung der Polymerisationskette und der damit verbundenen Erhöhung der Anzahl der Radikalzentren. Die Erklärung von NORRISH und SMITH^[49] bezieht sich auf die Abnahme der Radikalkettenabbrüche als Grund der Selbstbeschleunigung. Dies wurde schließlich von TROMMSDORFF^[77] experimentell bestätigt und

erweitert. Der Gel-Effekt entsteht durch gehemmte Diffusion der wachsenden Kette, was sich in der hohen Viskosität innerhalb der Latexteilchen widerspiegelt. Durch die daraus resultierende geringere Kettenbeweglichkeit wird ein Abbruch durch Rekombination oder Disproportionierung erschwert und damit zunehmend unwahrscheinlicher, während das Kettenwachstum mit Monomer weniger beeinträchtigt wird.

Bei hohen Umsätzen kann es weiter zum sogenannten Glas-Effekt kommen. Dabei wird die Glasübergangstemperatur überschritten und es findet ein Übergang vom gel- zum glasartigen Zustand statt. In diesem Fall sind nicht nur die Ketten in ihren Bewegungen gehemmt, sondern auch die kleineren Moleküle in der Reaktionsmasse (Monomer- und Initiatorradikale). Die Diffusion der Monomere kommt zum Stillstand, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, so dass ein vollständiger Umsatz der Reaktion nicht stattfindet.^[78 - 80]

Obwohl die Emulsionspolymerisation schon seit etlichen Jahrzehnten erforscht und in der industriellen Produktion genutzt wird, bestehen immer noch offene Fragen bezüglich des genauen Verlaufs ihres Mechanismus. Ein besonderes Augenmerk der wissenschaftlichen Debatte zum genaueren Verständnis der Emulsionspolymerisation liegt auf der Teilchenbildung, der sogenannten Nukleierung. Es existieren verschiedene allgemein akzeptierte Mechanismen zur Nukleierung.^[81, 82] Die Unsicherheit bezüglich der vorgeschlagenen Mechanismen beruht jedoch vor allem darauf, dass es an Experimenten mangelt, die die vorgeschlagenen Mechanismen direkt belegen können.^[83, 84]

Der älteste Erklärungsansatz ist die mizellare Nukleierung, auch heterogene Nukleierung genannt. Sie geht auf HARKINS^[19] und SMITH und EWART^[20] Ende der 40er Jahren zurück und geht von einer einfachen Umsetzung der mit Monomer gequollenen Mizellen zu Teilchen bzw. Partikeln aus. Aufgrund der überschrittenen CMC liegen die Emulgatormoleküle als Mizellen in der wässrigen Phase vor. Die gebildeten Radikale (Initiator- und Oligomerradikale) treten in die Mizellen ein und polymerisieren dort mit dem sich dort befindenden Monomer. Durch Diffusion weiterer Monomermoleküle in die Mizelle wächst diese und es entstehen Latexpartikel. Die Nukleierung endet, wenn keine Mizellen mehr vorhanden sind, die Konzentration des gelösten Emulgators unterhalb die CMC abfällt. Die leeren Mizellen lösen sich somit auf und werden von der neu gebildeten Oberfläche der Polymerpartikel adsorbiert.^[20]

Der Ansatz der heterogenen Nukleierung wurde in den folgenden Jahrzehnten durch die homogene Nukleierung erweitert.^[28 - 31, 85, 86] Hierbei wird die Theorie verfolgt, dass Partikel in Emulsionen, die eine Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC besitzen, ebenfalls entstehen können. Die Beschreibung der Nukleierung komplett ohne Mizellenbildung lieferten FITCH und

TSAI.^[86] 1971. Die Radikale reagieren mit gelöstem Monomer bis das daraus resultierende Oligo- bzw. Polymer aufgrund des Überschreitens der Löslichkeitskonzentration ausgelöst durch seine kritische Kettenlänge ausfällt und das Wachstum damit abbricht. Das durch das Ausfallen entstandene Primärpartikel kann durch Addition weiterer Monermoleküle oder durch Koagulation^[85] mit anderen Primärpartikeln zu einem Latexpartikel werden. Da die Primärpartikel von Emulgatormolekülen stabilisiert werden, können sie gegebenenfalls als *in situ* gebildeter Emulgator wirken, wenn ihre Konzentration ausreichend hoch ist, dass die CMC erreicht wird. Der mizellare Nukleierungsmechanismus kann im homogenen Nukleierungsfall nicht völlig ausgeschlossen werden. Parameter wie die Wasserlöslichkeit des Monomers sowie die Initiatorkonzentration spielen eine entscheidende Rolle beim Verlauf der Emulsionspolymerisation. Die Abhängigkeit der Initiatorkonzentration innerhalb der homogenen Nukleierung wurde vor knapp 10 Jahren von TAUER und NAZARAN^[87] formuliert. Ist die Initiatorkonzentration hoch, kommt es zur Entstehung von hydrophilen Oligomerradikalen in der wässrigen Phase. Sie lagern sich an der Oberfläche von Partikeln, Primärpartikeln oder auch von Tropfen an. Daraus folgt die Bildung einer Hülle. Der Kern wird erst im weiteren Verlauf der Reaktion auspolymerisiert. Ist die Initiatorkonzentration niedrig, kommt es zur Entstehung kürzerer, hydrophober Radikale in der wässrigen Phase. Diese können in die Teilchen bzw. die Tropfen eindringen und so zu festen Partikeln führen.

Einen weiteren Ansatz zum Nukleierungsmechanismus stellt die sogenannte koagulative Nukleierung dar.^[41, 88] Koagulation zu größeren stabilen Partikeln findet nicht nur zwischen Primärpartikeln, sondern auch jederzeit zwischen Partikeln selbst sowie zwischen Partikeln und Primärpartikeln statt. Der Mechanismus der koagulativen Nukleierung weist Aspekte auf, die ihn als Nukleierungsprozess einordnen und gleichzeitig auch wieder ausordnen.^[89] Da sich durch die Koagulation die Partikelanzahl ändert, zählt der Mechanismus als Nukleierungsart. Da die Koagulation jedoch zu jedem beliebigen Zeitpunkt während der Reaktion auftreten kann und nicht ausschließlich während der Teilchenbildungsphase stattfindet, spricht dies gegen eine Einordnung in die Nukleierungsmechanismen. Weiter verringert sich die Partikelanzahl durch Koagulation und erhöht sich nicht wie bei den anderen beiden Mechanismen.

Aufgrund der im Rahmen des Emulgierprozesses entstehenden Mengen an Mizellen und Monomertropfen und deren kombinierten Oberflächen (bei den Mizellen um den Faktor 10^3 bis 10^5 höher als bei den Monomertropfen^[69]) und der damit verbundenen Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens von einem Radikal und einer Mizelle bzw. einem Monomertropfen, wird

die Polymerisation in den Monomertropfen vernachlässigt. Voraussetzung für eine Nukleierung innerhalb der Monomertropfen ist somit deren Tropfengröße.

Theoretisch kann davon ausgegangen werden, dass alle Nukleierungsmechanismen gleichzeitig auftreten können. In Abhängigkeit der Rezeptur (Emulgator-, Initiatorkonzentration), der Tropfengröße und anderer Parameter erhöht oder senkt sich die Wahrscheinlichkeit eines jeweiligen Nukleierungsmechanismus.

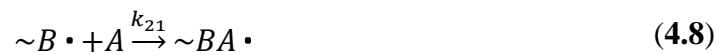
4.1.3 Copolymerisation

An einer Copolymerisation sind mindestens zwei Monomere beteiligt. Die Zusammensetzung eines Copolymers wird von der Struktur der Monomere und von dem Charakter der Polymerisation (radikalisch, anionisch, kationisch) geprägt. Die erhaltenen Copolymere weisen eine Kombination der Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere auf. Bei Polystyrol beispielsweise handelt es sich um ein sprödes thermoplastisches Material. Styrol-Butadien-Copolymere hingegen besitzen elastomere Eigenschaften. Styrol-Acrylnitril-Copolymere des Weiteren haben eine gute Lösungsmittelbeständigkeit.^[46]

Eine Klassifizierung der Copolymere erfolgt nach der Anordnung der Monomere. Bei einer statistischen Verteilung der Monomereinheiten wird von einem statistischen Copolymer gesprochen. Folgt auf Monomer A Monomer B und umgekehrt, handelt es sich um ein alternierendes Copolymer. Blockcopolymere bestehen aus größeren Abschnitten, die jeweils von nur einem Monomer gebildet werden. Ein Pfropfcopolymer besitzt eine Hauptkette aus nur einem Monomer. An diesem befindet sich das zweite Monomer als gebildete Seitenkette.

In der radikalischen Polymerisation mit zwei Monomeren existieren zwei Monomerradikalspezies A und B und damit mehrere Reaktionswege. Für die einzelnen Wachstumsschritte treten unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Eine erste Beschreibung des Reaktionsschemas bei einer Copolymerisation lieferte WALL^[90] 1941. Er betrachtet dabei jedoch nicht die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des aktiven Kettenendes. Weitere unabhängige Arbeiten in den 40er Jahren von MAYO und LEWIS^[91] und ALFREY und GOLDFINGER^[92] beschäftigten sich ebenfalls mit der Beschreibung der Copolymer Zusammensetzung. Insbesondere die Arbeiten von MAYO und LEWIS^[91, 93] lieferten eine genauere Beschreibung der Reaktivitäten der Einzelwachstumsreaktionen unter Berücksichtigung des aktiven Kettenendes. Die zuletzt eingebaute Monomereinheit der wachsenden Polymerkette kontrolliert die

weitere Anlagerung des Monomere A und B. Bei zwei Monomerradikalspezies ergeben sich vier verschiedene Additionsmöglichkeiten einer Monomereinheit an eine wachsende Polymerkette unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit. Die vier Reaktionsmöglichkeiten sind je zwei Homopolymerisationsschritte und je zwei Copolymerisationsschritte (Gl. 4.6 - 4.9). Die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten resultieren aus den verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k heraus.



Der Verbrauch bzw. die Abnahme der Konzentration an Monomer A $[A]$ bzw. an Monomer B $[B]$ mit der Zeit t in Folge der Addition an die wachsende Polymerkette mit dem Monomer A am reaktiven Kettenende $[A \cdot]$ bzw. an die wachsende Polymerkette mit dem Monomer B am reaktiven Kettenende $[B \cdot]$ wird durch das Differentialgleichungssystem in Gleichung 4.10 und 4.11 beschrieben. k_{11} und k_{22} sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Homopolymerisationsschritt, k_{12} und k_{21} sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Copolymerisationsschritt.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A \cdot][A] + k_{21}[B \cdot][A] \quad (4.10)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{22}[B \cdot][B] + k_{12}[A \cdot][B] \quad (4.11)$$

Das Einbauverhältnis im Copolymer ergibt sich aus dem Quotienten der beiden Gleichungen 4.10 und 4.11 für den Monomerverbrauch (Gl. 4.12).

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{11}[A \cdot][A] + k_{21}[B \cdot][A]}{k_{22}[B \cdot][B] + k_{12}[A \cdot][B]} \quad (4.12)$$

Mit der Annahme, dass bei der radikalischen Copolymerisation eine stationäre Radikalkonzentration vorliegt, und der Einführung der Reaktivitätsverhältnisse der jeweiligen Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten r_1 und r_2 (Gl. 4.13) wird die allgemeine Copolymerisationsgleichung, auch *Mayo-Lewis-Gleichung* genannt, aufgestellt (Gl. 4.14).

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (4.13)$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] (r_1[A] + [B])}{[B] (r_2[B] + [A])} \quad (4.14)$$

Es gibt mehrere entwickelte Methoden die Parameter r_1 und r_2 zu bestimmen. Die erste stammt von MAYO und LEWIS.^[91] Eine weitere wurde 1950 von FINEMAN und ROSS^[94] entwickelt. Beide Methoden beruhen auf der Linearisierung der Copolymerisationsgleichung und der Ermittlung der Parameter über eine lineare Regression. In dem Zusammenhang wird auch von der *Fineman-Ross-Auftragung* gesprochen, die in den 70ern weiterentwickelt und verfeinert wurde.^[95] Bei bekannten r -Parametern können über dieses Wissen Vorhersagen zu den verschiedenen Einbauverhältnissen der Monomere A und B gemacht werden. Liegt der r -Wert bei 0, kommt es ausschließlich zu alternierendem Einbau, einer Copolymerisation. Liegt der r -Wert bei ∞ , kommt es ausschließlich zur Homopolymerisation. Im Fall $r = 1$ wird vom Monomer am aktiven Kettenende mit gleicher Wahrscheinlichkeit das eigene oder das fremde Monomer angelagert. Bei einem r -Wert größer als 1 wird vom Monomer am aktiven Kettenende bevorzugt bzw. mit größerer Wahrscheinlichkeit das eigene Monomer angelagert, während bei einem r -Wert kleiner 1 bevorzugt bzw. mit größerer Wahrscheinlichkeit das fremde Monomer angelagert wird.

Damit nicht bei jeder Reaktion die r -Parameter erneut bestimmt werden müssen, beschrieben ALFREY und PRICE^[96] eine semiempirische Möglichkeit, mit der das Reaktionsverhalten der Monomere vorhergesagt werden kann. Diese Methode ist als Q, e -Schema bekannt. Da eine Vielzahl an Monomeren parametrisiert wurde und ihnen somit jeweils eine Reaktivität Q und eine Polarität e zugeordnet wurden, kann eine Geschwindigkeitskonstante geschätzt und damit das Einbauverhalten in vielen Copolymerisationen zumindest tendenziell vorhergesagt werden.^[13] Die Copolymerisation wird von Parametern wie Temperatur, Druck, Konzentration, Art des Lösungsmittels, Struktur der Monomere und Radikale beeinflusst. Daher ist es wichtig, dass

bei der Betrachtung der r -Parameter auch auf diese Randbedingungen geachtet wird. Die r -Parameter für das System Styrol/ n -Butylacrylat bei verschiedenen Temperaturen, Polymerisationsverfahren und Initiierungsmechanismen wurden von verschiedenen Forschungsgruppen^[97-101] untersucht.

4.2 Verweilzeitverhalten in Strömungssystemen

Die Vermischung eines Reaktorinhalts hat großen Einfluss auf den Umsatz der Reaktion und die Effektivität des eingesetzten Reaktors. Eine Charakterisierung dieser Vermischung kann beispielsweise anhand der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches beurteilt werden. Bereiche mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten sind in der Regel nicht ausreichend durchmischt. Die exakte Geschwindigkeit in einem Reaktor experimentell zu bestimmen, ist sehr schwierig. Daher wurde die leichter anwendbare Methode der Verweilzeitbestimmung entwickelt.

Die Idee eine Verweilzeitverteilung zur Analyse chemischer Reaktoren und deren Eigenschaften einzusetzen wurde zum ersten Mal 1935 von MACMULLIN und WEBER vorgeschlagen.^[102] Bis in die frühen 50er Jahre fand sie jedoch keine verbreitete Anwendung. Die Veröffentlichung der Arbeit von DANCKWERTS^[103] 1953 änderte dies. Die Verweilzeittheorie, die er darin einführte, baut auf einem 1908 von LANGMUIR^[104] erstellten Modell auf. Die daraufhin steigende Menge an Literatur bediente sich hauptsächlich an der von DANCKWERTS eingeführten Nomenklatur zu diesem Thema, die heute noch in Gebrauch ist. Die aktuelle Betrachtung und Beschreibung von Verweilzeiten und Verweilzeitverhalten bezieht sich auf durchströmte Apparate jeglicher Art, unabhängig davon, ob eine Reaktion in ihnen stattfindet oder nicht.^[105]

In einem Batch Reaktor treten alle Volumenelemente zur selben Zeit in diesen ein und auch wieder aus. Wird eine solche Reaktionsanlage beispielsweise isotherm betrieben, hängt der Umsatz der Reaktion ausschließlich von der Zeit, die das Reaktionsgemisch im Reaktor ist und der ursprünglichen Zusammensetzung von diesem ab. Bei Strömungssystemen ist die Situation komplizierter. Das Gegenstück zur Reaktionszeit im Batchreaktor ist das sogenannte Alter eines Volumen- bzw. Fluidelements. Seine Aufenthaltsdauer in einem Reaktor oder einem anderen Strömungsapparat wird als sein Austrittsalter bzw. als Verweilzeit bezeichnet.^[105] Der Begriff Fluidelement stammt aus der Fluidmechanik und bezeichnet ein sehr kleines Teilvolumen eines strömenden Fluides, welches noch als Kontinuum behandelt wird. Somit kann ihm z.B.

eine Konzentration, eine Dichte oder eine Temperatur zugeordnet werden.^[68] Bei einem kontinuierlich betriebenen Reaktor bzw. Apparat haben die Fluidelemente zum Teil sehr unterschiedliche Fließwege und Geschwindigkeiten. Sie besitzen somit eigene Verweilzeiten, die bei ihrer Analyse in einer Verweilzeitverteilung resultieren. Die hydrodynamische Verweilzeit τ eines strömenden Fluides in einem Reaktor ist der Quotient aus dem Volumen des Reaktors V_R und dem den Reaktor durchströmenden Volumenstrom \dot{V} (Gl. 4.15).^[68]

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (4.15)$$

Die Verweilzeitverteilung kann durch die sogenannte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ oder die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ mathematisch beschrieben werden. $E(t)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Fluidelement, welches zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Strömungsapparat eingetreten ist, diesen nach der Zeit t wieder verlässt. Während $F(t)$ den Anteil der Fluidelemente beschreibt, welche den Reaktor am Zeitpunkt t bereits verlassen hatten. Beide Funktionen stehen in direktem Zusammenhang zueinander (Gl. 4.16).

$$dF(t) = E(t)dt \quad (4.16)$$

$E(t)dt$ ist der Anteil der zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Strömungsapparat eintretenden Fluidelemente, die eine individuelle Verweilzeit zwischen t und $t + dt$ hat. $E(t)dt$ beschreibt demnach die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fluidelement, das zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Strömungsapparat eingetreten ist, diesen im Zeitintervall zwischen t und $t + dt$ wieder verlassen wird. Damit folgt, dass $E(t)dt$ identisch ist mit $dF(t)$, welches den Anteil der Fluidelemente am Ausgang des Strömungsapparates, die eine individuelle Verweilzeit zwischen t und $t + dt$ hat, beschreibt.^[68]

Die mittlere Verweilzeit \bar{t} wird nach der üblichen Definition der Mittelwerte erhalten. Jeder Wert für die individuelle Verweilzeit t wird mit dem Anteil $dF(t)$ am Ausgang des Strömungsapparates multipliziert, der diese individuelle Verweilzeit t zwischen t und $t + dt$ besitzt. Durch Integration dieser Produkte über den gesamten Bereich der Funktion F wird die mittlere Verweilzeit \bar{t} erhalten (Gl. 4.17).

$$\bar{t} = \int_0^1 t \, dF(t) = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (4.17)$$

Im Fall eines idealen Reaktors stimmt die mittlere Verweilzeit \bar{t} mit der hydrodynamischen Verweilzeit τ überein. Bei realen Reaktoren fallen die idealisierten Annahmen eines idealen Reaktors (keine Kurzschlüsse, keine Rückvermischung im Rohr, perfekte Durchmischung im kontinuierlichen System) weg und zeichnen ein komplizierteres Bild der Verweilzeitverteilung. Die Charakterisierung einer Verweilzeitverteilung lässt sich experimentell auf mehrere Weise durchführen. Abhängig von dieser gewählten Methode, kann eine der beiden Funktionen $E(t)$ oder $F(t)$ direkt aus den Messdaten ermittelt werden. Bei jeder Methode zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung werden zunächst zwei vereinfachenden Annahmen gemacht. Die erste umfasst, dass sich der Reaktor im stationären Zustand befindet, es demnach keine langfristigen Änderungen im Strömungszustand gibt. Bei der zweiten Vereinfachung wird angenommen, dass das eingesetzte Fluid inkompressibel und dass eine eventuell ablaufende chemische Reaktion volumenbeständig ist.^[69]

Im Allgemeinen handelt es sich bei der experimentellen Ermittlung der Verweilzeitfunktionen $E(t)$ und $F(t)$ um Markierungsexperimente. Eine Markierungssubstanz, ein sogenannter *Tracer*, wird dem Strömungsapparat am Eingang zugeführt. Eine Eigenschaft des strömenden Mediums wird durch die *Tracer*-Zugabe am Reaktoreingang als Funktion der Zeit geändert. Daraus resultiert eine Änderung beim Austritt aus dem Reaktor in Abhängigkeit von der Zeit. Als messbare Eigenschaft wird die Konzentration des *Tracers* verwendet. Bei diesem kann es sich um einen radioaktiven Stoff oder einen Farbstoff handeln. Beide können optisch wahrgenommen werden. Es kann sich auch um eine Salzlösung oder eine Säure handeln, bei denen die Leitfähigkeit bzw. der pH-Wert gemessen werden. Die Konzentration der Markierungssubstanz am Eingang des Strömungsapparates wird als Eingangssignal bezeichnet, am Ausgang wird vom Ausgangssignal oder Antwortsignal gesprochen.^[68] Die Eingabe des *Tracers* erfolgt nach einer bekannten Funktion. Am häufigsten wird das Eingangssignal mathematisch durch eine Sprungfunktion oder eine Pulsfunktion beschrieben. Auf beide wird im weiteren Text eingegangen. Üblich sind auch sinusförmige Änderungen des *Tracers* oder auch Zufallssignale mit bekannten Eigenschaften.^[69] Die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens ist bei letzteren beiden sehr komplex. Für diese Fälle wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur [106, 107] verwiesen.

Bei der experimentellen Bestimmung der Verweilzeitverteilung mittels der Sprungfunktion handelt es sich um eine sogenannte Verdrängungsmarkierung. Am Eingang des zu untersuchenden Strömungsapparates wird der *Tracer* zugegeben. Seine Konzentration springt dabei in der kürzest möglichen Zeit Δt_0 vom Wert Null auf den Wert $c_{i,0}$ und behält diesen Wert (Abb. 4.6, links), da der *Tracer* mit konstanter Konzentration stetig zugeführt wird.

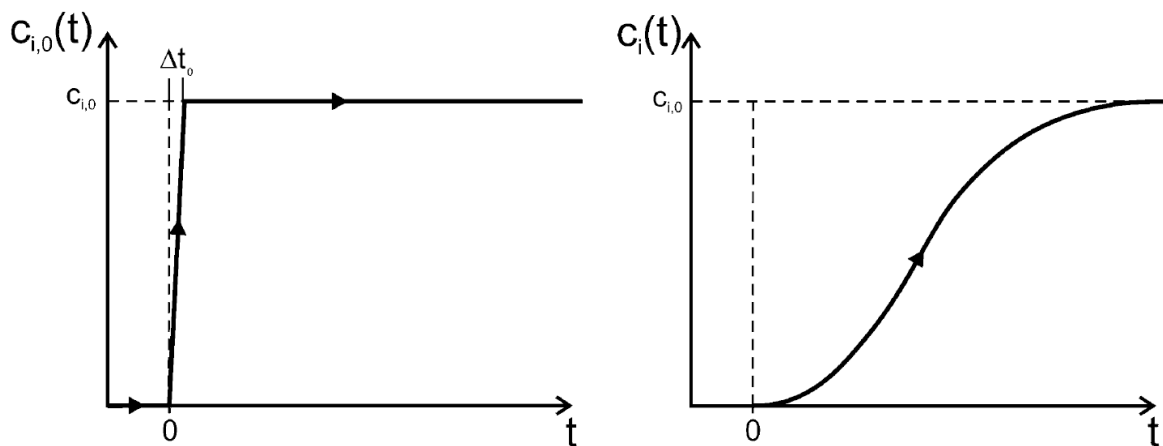


Abbildung 4.6: Markierung mit einer Sprungfunktion. Links: Eingangssignal. Rechts: Antwortsignal.^[68]

Zu einem Zeitpunkt t enthält der Anteil der Fluidelemente $F(t)$, welche eine kürzere Verweilzeit als t hatten, den *Tracer* mit der Konzentration $c_{i,0}$. Demzufolge enthält der Anteil der Fluidelemente $(1 - F(t))$, welche eine längere Verweilzeit als die betrachtete Zeit t besitzen, keine *Tracer*-Konzentration. Am Reaktorausgang ist demnach die *Tracer*-Konzentration $c_i(t)$ zum Zeitpunkt t definiert als:

$$c_i(t) = F(t)c_{i,0} \quad (4.18)$$

Die im Verlauf des Versuchs gemessene *Tracer*-Konzentration $c(t)$ wird somit auf die konstante Eingangskonzentration $c_{i,0}$ bezogen. Das relative Antwortsignal $c_i(t)/c_{i,0}$ auf ein Eingangssignal nach einer Sprungfunktion (Abb. 4.6, rechts) ist folglich dimensionslos und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Es wird nach DANCKWERTS^[103] als F-Kurve bezeichnet und ist $F(t)$.

$$F(t) = \frac{c_i(t)}{c_{i,0}} \quad (4.19)$$

Wird eine Pulsfunktion zum Charakterisieren des Verweilzeitverhaltens eingesetzt, wird von einer Stoßmarkierung gesprochen. Eine geringe bestimmte Menge des *Tracers* $n_{i,0}$ wird in nur einem Puls (Stoß) sehr schnell zugegeben (Abb. 4.7, links). Damit wird eine Dirac'sche Deltafunktion simuliert, die experimentell nicht exakt erreicht werden kann. Um der Dirac'schen Deltafunktion so nahe wie möglich zu kommen, sollte die Zugabezeit Δt_0 im Vergleich zur mittleren Verweilzeit \bar{t} möglichst kurz sein. Ein Richtwert dafür liegt bei $\Delta t_0 \leq 0.01 \bar{t}$.^[69]

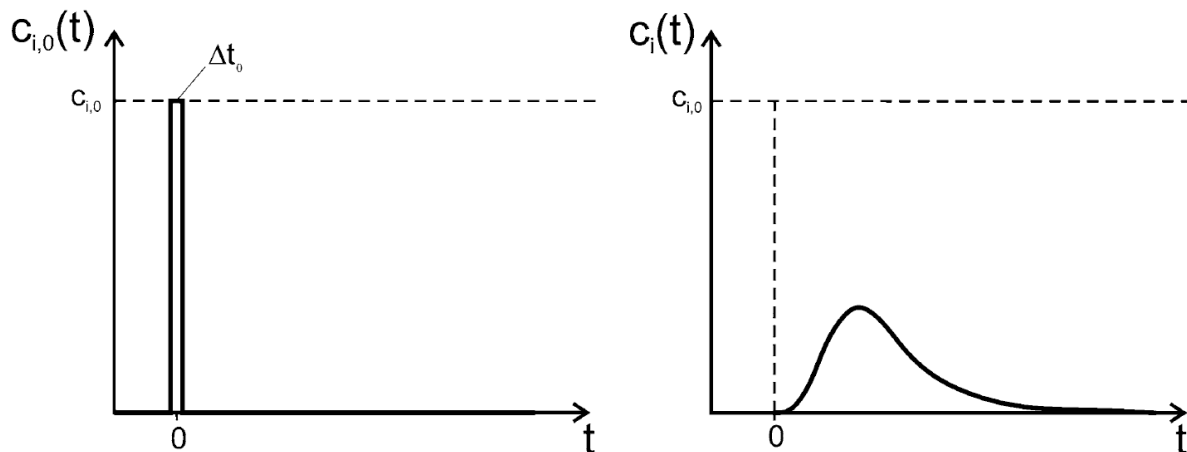


Abbildung 4.7: Markierung mit einer Pulsfunktion. Links: Eingangssignal. Rechts: Antwortsignal.^[68]

Für die pulsartig zugegebene *Tracermenge* $n_{i,0}$ gilt, dass sie das Produkt der Konzentration der *Tracers* mit dem den Reaktor durchströmenden Volumenstrom \dot{V} und der Zugabezeit Δt_0 darstellt (Gl. 4.20).

$$n_{i,0} = c_{i,0} \dot{V} \Delta t_0 \quad (4.20)$$

Für die *Tracermenge*, die den Strömungsapparat im Zeitintervall zwischen t und $t + dt$ verlässt, gilt demzufolge:

$$dn_i(t) = c_i \dot{V} dt \quad (4.21)$$

Mit der Definition der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ (Gl. 4.19), dass für den Anteil des *Tracers*, der den Strömungsapparat zwischen t und $t + dt$ verlässt, folgt:

$$dF(t) = \frac{dn_i(t)}{n_{i,0}} = \frac{c_i(t)\dot{V}}{n_{i,0}} dt \quad (4.22)$$

Aus der am Rektorausgang gemessenen Konzentration (Abb. 4.7, rechts) kann somit die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ direkt bestimmt werden (Gl. 4.23), sofern die eingesetzte Stoffmenge des Tracers $n_{i,0}$ und der Volumenstrom \dot{V} bekannt sind.

$$E(t) = \frac{c_i(t)\dot{V}}{n_{i,0}} \quad (4.23)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass nach langer Zeit sämtliche Fluidelemente, die zum Zeitpunkt $t = 0$ dem Strömungsapparat zugeführt wurden, wieder aus diesem austreten, beträgt 1.

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (4.24)$$

Damit handelt es sich bei der Verweilzeitverteilung um eine normierte Größe. Da der gesamte *Tracer* nach genügend langer Zeit den Strömungsapparat wieder verlassen haben muss, und deswegen mit der Konzentration auf 1 normiert werden darf, ist es auch möglich die eingesetzte Stoffmenge des Tracers $n_{i,0}$ aus der Fläche unter dem Antwortsignal zu ermitteln (Gl. 4.25).

$$n_{i,0} = \dot{V} \int_0^{\infty} c_i(t) dt \quad (4.25)$$

Für $E(t)$ ergibt sich somit:

$$E(t) = \frac{c_i(t)}{\int_0^{\infty} c_i(t) dt} \quad (4.26)$$

Bei der Modellierung von realen Reaktoren kommt der Vermischung sehr viel Aufmerksamkeit zu. Die einfachste mathematische Beschreibung eines Strömungssystems, bei der Konvektion und Diffusion berücksichtigt werden, ist das sogenannte eindimensionale Dispersionsmodell. Es beschreibt den Grad der Rückvermischung durch die sogenannte Bodensteinzahl Bo und

geht vom idealen Strömungsrohrreaktor mit Pfropfenströmung und idealer Vermischung im Rohrquerschnitt aus. Dabei wird nun die im idealen Strömungsrohr definitionsgemäß nicht berücksichtigte axiale Rückvermischung mit aufgenommen. Die Diffusion in axialer Richtung besteht aus drei Komponenten: molekulare Diffusion (meist vernachlässigbar klein), Vermischung durch laminare Strömungsprofile und konvektive Rückvermischung infolge turbulenter Strömung. Alle diese Diffusionsvorgänge hängen vom Konzentrationsgradienten ab, so dass die Gesamtdiffusion mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Gl. 4.27) erfasst werden kann. Der Stoffstrom J ist proportional zum Konzentrationsgradienten dc/dz entgegen der Diffusionsrichtung. Die Proportionalitätskonstante ist der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} .

$$J = -D_{ax} \frac{dc}{dz} \quad (4.27)$$

Nach dem zweiten Fick'schen Gesetz ist die zeitliche Änderung der Konzentration ebenfalls von dem Konzentrationsgradienten abhängig:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4.28)$$

Unter den bereits getroffenen Voraussetzungen, dass die *Tracersubstanz* nicht reagiert und die Fluidodynamik sich nicht verändert, ergibt sich für das Dispersionsmodell eine Bilanzgleichung, die der Stoffbilanz des idealen Strömungsrohrreaktors, erweitert um den Dispersionsterm, entspricht:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4.29)$$

Der erste Term $\partial c_i / \partial t$ gibt die zeitliche Änderung der Konzentration an, während der Term $u_z(\partial c_i / \partial z)$ den konvektiven Fluss in axialer Richtung beschreibt. Die Fließgeschwindigkeit u_z wird als konstant vorausgesetzt und hat daher keine radiale Abhängigkeit. Beide Terme entsprechen somit einer instationären Kolbenströmung in einem Strömungskanal.^[107] Der letzte Term $D_{ax}(\partial^2 c_i / \partial z^2)$ berücksichtigt diffusive Mechanismen. Der konvektive Stofftransport wird damit um den zusätzlichen diffusiven Stofftransport erweitert. Mit Einführung von

reduzierten Größen und L als der Länge des Reaktors (Gl. 4.30) sowie der Bodensteinzahl Bo , welche das Verhältnis von Konvektion zu Dispersion darstellt (Gl. 4.31), ergibt sich Gl. 4.32.

$$\theta = \frac{t}{\tau} = t \frac{u}{L}; Z = \frac{z}{L} \quad (4.30)$$

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = -\frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{D_{ax}}{uL} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} = -\frac{\partial c}{\partial Z} + \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \quad (4.32)$$

Die Lösung der Differentialgleichung 4.32 kann unter unterschiedlichen mathematischen Randbedingungen erfolgen. Bei dem Reaktor kann es sich um ein offenes, ein halboffenes oder ein geschlossenes System handeln. Wird von einem beidseitig offenem System ausgegangen, kann die Verweilzeitverteilung wie folgt beschrieben werden:^[69]

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi\theta}} e^{-\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}} \quad (4.33)$$

Für die mittlere Verweilzeit und ihre Varianz σ folgen:

$$\theta = 1 + \frac{2}{Bo} \quad (4.34)$$

$$\sigma^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2} \quad (4.35)$$

Für Reaktoren ohne Rückvermischung entspricht ihr Verweilzeitverhalten dem eines idealen Rohrreaktors, charakterisiert durch eine hohe Bo -Zahl (kleine Werte für θ und σ^2). Bei Reaktoren mit vollständiger Rückvermischung entspricht das Verweilzeitverhalten dem eines idealen Rührkesselreaktors, charakterisiert durch eine kleine Bo -Zahl. In Abbildung 4.8 und 4.9 sind jeweils $E(t)$ und $F(t)$ für ideale und reale Reaktoren dargestellt.

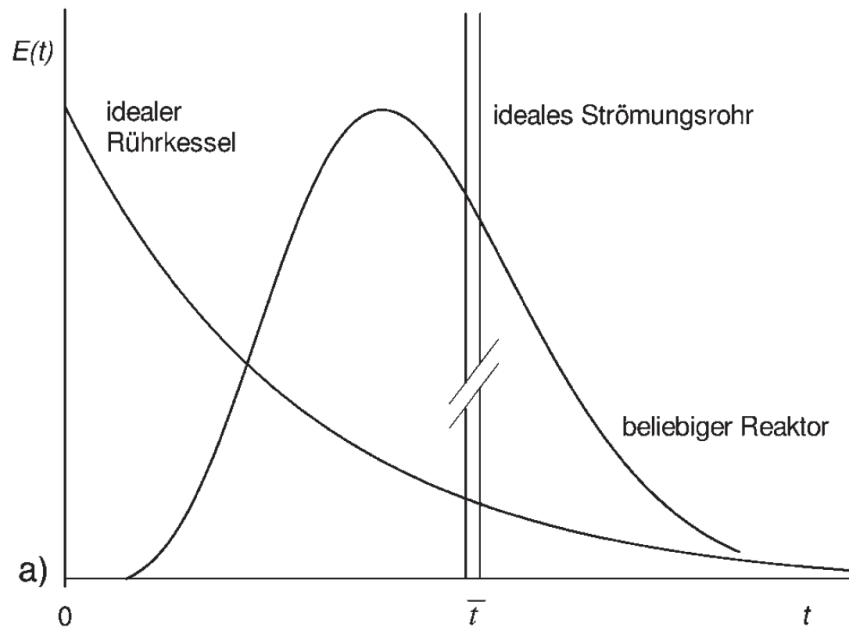


Abbildung 4.8: Verweilzeitverteilung idealer und realer Reaktoren.^[69]

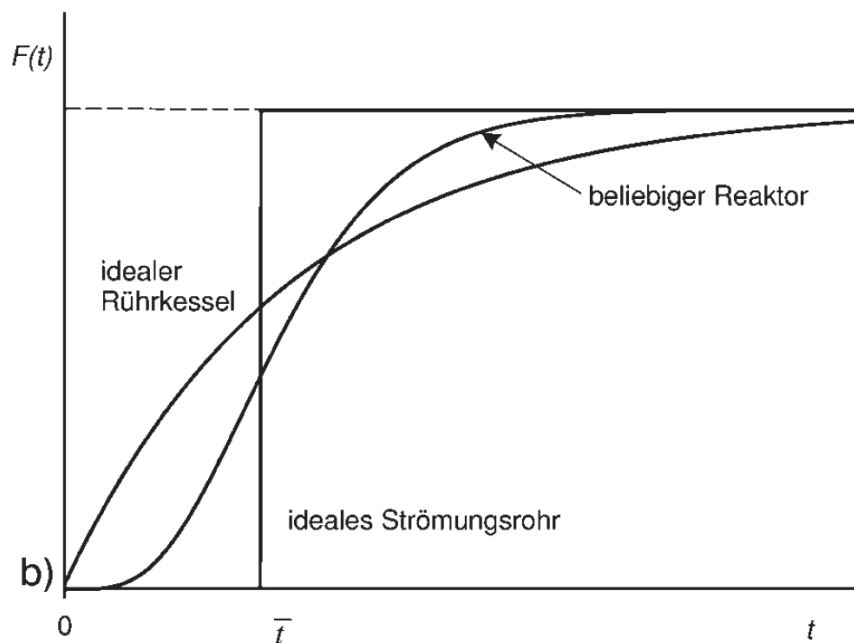


Abbildung 4.9: Verweilzeitsummenkurve idealer und realer Reaktoren.^[69]

Der Einfluss der Bo-Zahl auf die Verweilzeitverteilung ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Mit zunehmender Bo-Zahl und damit abnehmender axialer Dispersion werden die Verweilzeiten einheitlicher und das Verweilzeitverhalten nähert sich dem eines idealen Strömungsrohr immer mehr an.

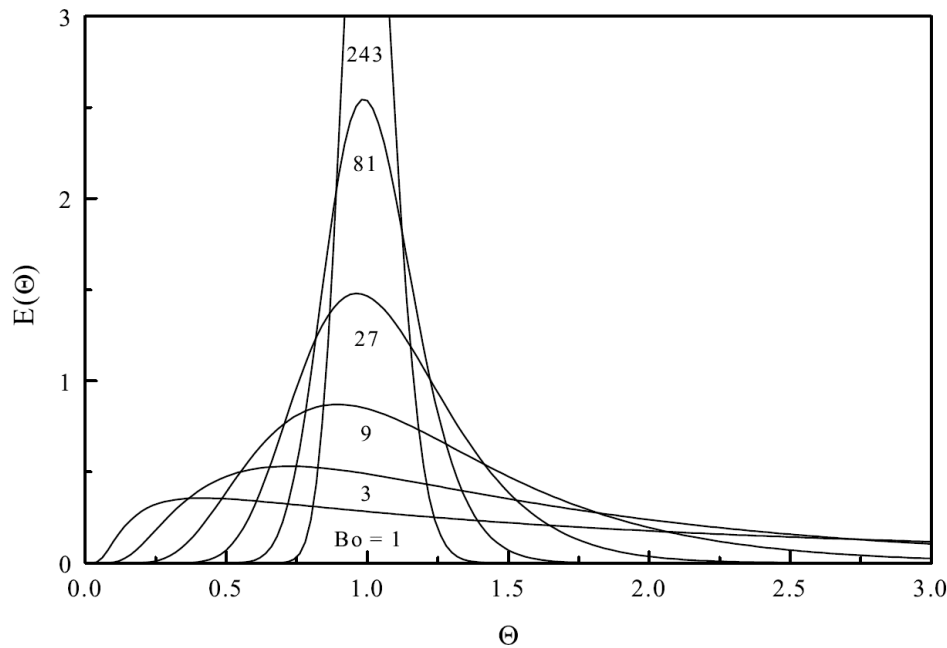


Abbildung 4.10: Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell für unterschiedliche Bo -Zahlen.^[107]

In der Praxis liegen im Allgemeinen keine offenen Systeme hinsichtlich der axialen Dispersion vor. Die Dispersion in der Zu- und Abführung ist gegenüber der der Dispersion im Strömungsröhre meist deutlich geringer und somit vernachlässigbar. Für kleine Bo -Zahlen, also einen hohen Grad an Rückvermischung ist die Gleichung 4.33 mit einem offenen System als Randbedingung demnach nicht geeignet. Für hohe Bo -Zahlen > 100 sind die Verteilungskurven für alle Randbedingungen nicht unterscheidbar. Sie können mit ausreichender Genauigkeit durch die Gauß'sche Normalverteilung angenähert werden:^[69]

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} e^{-\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}} \quad (4.36)$$

$$\theta = 1 \quad (4.37)$$

$$\sigma^2 = \frac{2}{Bo} \quad (4.38)$$

Das Dispersionsmodell wird in erster Linie für turbulente Strömungssysteme angewendet, da verschiedene Vermischungsprozesse und andere Transportvorgänge, die zu einer Abweichung

von der Kolbenströmung führen, mit Hilfe des axialen Dispersionskoeffizienten erfasst werden können. Unter Umständen kann das Modell auch zur Beschreibung von laminar durchströmten Strömungsapparaten eingesetzt werden.

4.3 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (*Design of Experiments*, DoE) ist eine Methode zur Planung und Auswertung von Versuchsreihen mit dem Ziel, die gewünschten Informationen mit einem Minimum an Zeit und Kosten zu erhalten.^[107, 109] Seine Ursprünge hat DoE in der Biologie und den Agrarwissenschaften.^[110, 111] Diese reichen in die 20er Jahre zurück. Erste chemische Literatur, die die Anwendung und den Nutzen von DoE bei der Optimierung von meist analytischen Prozessen zeigt, gibt es vereinzelt in den 40ern^[111, 112] und vermehrt seit dem Ende der 70er.^[113]

Eine statistische Herangehensweise ist von entscheidender Relevanz. Trotz aller Sorgfalt und Bemühungen werden bei Versuchswiederholungen höchstens zufällig die gleichen Zahlenwerte als Ergebnis erhalten.^[109] Die Messwerte unterliegen Zufallsstreuungen. Die Ursachen dafür sind vielfältig: äußere Faktoren wie Temperatur- und Lichtverhältnisse, fehlerbehaftete Messgeräte und Messmethoden führen immer zu statistischen Fehlern.^[117] Da Versuchsergebnisse also grundsätzlich immer streuen, kann ohne statistische Untersuchungen nicht aussagekräftig beurteilt werden, ob untersuchte Faktoren einen signifikanten Einfluss auf die gewählte Zielgröße haben oder nicht. Mit der Einführung von Blöcken beispielsweise werden bekannte Änderungen, wie die Benutzung einer neuen Chemikaliencharge während des Versuchsplanes berücksichtigt.^[116] Um systematische Fehler wie eine steigende Raumtemperatur grundlegend auszuschließen, bedient sich DoE einer zufälligen Reihenfolge bei der Durchführung der Versuche.^[109]

Bei der konventionellen Versuchsplanung wird ein Faktor des Prozesses nach dem anderen variiert, während alle weiteren Parameter konstant gehalten werden. Dieses Verfahren wird als *one factor at a time* bezeichnet und zielt darauf ab einen optimalen Wert für einen Faktor zur Zeit zu finden.^[109] Wenn dieser bekannt ist, wird er konstant auf dem optimalen Wert gehalten und der nächste Faktor wird variiert. Problematisch bei einem solchen Verfahren ist, dass davon ausgegangen wird, dass alle Parameter voneinander unabhängige Effekte auf die Zielgröße ausüben.^[112] Es wird nur ein Optima gefunden, keine Nebenoptima. Dass also zwar Optima

gefunden werden, diese aber, aufgrund der fehlenden Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Faktoren, nicht unbedingt die absoluten Optima sein müssen. Viele Systeme besitzen mehrere mögliche Optima, die nicht zwingend die besten Kombinationen von Einstellungsgrößen zum Erreichen der Zielgröße sind. Ein klassisches systematisches Abfahren aller Parametereinstellungen in Abhängigkeit voneinander wird allerdings schnell zeit- und kostenintensiv.

Die statistische Versuchsplanung ermöglicht das Untersuchen von mehreren Faktoren des Prozesses zur gleichen Zeit sowie deren Wechselwirkungen und dreht dabei die Anzahl der benötigten Versuche deutlich runter.^[111] Beim Erstellen des Versuchsplans wird auf die Ausgewogenheit des Plans geachtet. Damit wird der Fehler des Versuchsplans überall etwa gleich groß und alle Versuche tragen ungefähr dasselbe Gewicht bei der Auswertung.^[108, 116] Weiter wird auf die Orthogonalität des Plans viel Wert gelegt. Orthogonalität ist gegeben, wenn die Einstellungsgrößen aller zu untersuchenden Einflussfaktoren voneinander unabhängig eingestellt werden können und damit Änderungen der Zielgrößen eindeutig dem verursachendem Faktor zugeordnet und gleichzeitig Wechselwirkungen zwischen Einflussfaktoren bestimmt werden können.^[108, 110]

Bei einem vollständigen faktoriellen Versuchsplan bei dem alle Kombinationen abgefahren werden steigt entsprechend Gleichung 4.39 die Anzahl der benötigten Versuche m exponentiell mit der Anzahl der zu untersuchenden Faktoren k und den Stufen s pro Faktor an.^[109]

$$m = s^k \quad (4.39)$$

Für 3 Faktoren mit jeweils 2 Stufen bedeutet dies, dass $2^3 = 8$ Versuche nötig sind (mit 4 Faktoren schon 16), um den Versuchsraum abzufahren. Dazu kommt eine zunehmende Anzahl der Stufen hinzu, je nachdem welche Effekte bestimmt werden sollen. Als Effekte werden die Einflüsse bezeichnet, die ein Faktor oder eine Wechselwirkung zwischen den Faktoren auf die Zielgröße ausüben. Bei der Untersuchung von rein linearen Effekten sind zwei Stufen notwendig ($s = 2$), bei quadratischen Effekten sind mindestens drei Stufen pro Faktor notwendig, bei kubischen vier Stufen usw. Bei dem obigen Beispiel mit 3 Faktoren (A, B, C) und 2 Stufen können also maximal $2^3 = 8$ Effekte bestimmt werden. Diese bestehen aus einem Gesamtmitteiwert, den drei Haupteffekten (A, B, C), den drei Zweifachwechselwirkungen (AB, BC, AC) und der Dreifachwechselwirkung (ABC).^[108, 116] Die Effekte von Dreifach- und höheren Wechselwirkungen können in der Regel vernachlässigt werden. Sie treten in der Praxis nur sehr selten

auf. Dadurch werden Versuchsanzahlen reduziert, ohne dass relevante Effekte ausgelassen werden.^[109, 116]

Die Reduzierung der Versuchsanzahlen, die durch DoE erzeugt wird, ist umso größer je mehr Faktoren und Stufen untersucht werden sollen. Sie wird also bei mehr Komplexität immer nützlicher und wird durch sogenannte fraktionelle faktorielle Versuchspläne ermöglicht. Hierbei werden anstelle von höheren Wechselwirkungen weitere Faktoren untersucht.^[109] Dabei kommt zu einer Vermengung bestimmter Effekte. Das bedeutet, dass bei der Auswertung zwischen diesen Effekten oder Wechselwirkungen nicht unterschieden werden kann. Es können nur Aussagen über die Summe der miteinander vermengten Effekte, auch *Alias* genannt, getroffen werden.^[108, 112] Dabei wird von der Auflösung eines Versuchsplans gesprochen. Sie bewertet die Vermengungsstruktur der Effekte und bestimmt welche Effekte einzeln untersucht werden können und welche Effekte oder Wechselwirkungen miteinander vermengt sind.^[108] Es werden vier Typen von Auflösungen (III, IV, V, V+) unterschieden. Sie sind international genormt und werden standardmäßig von Programmen zur statistischen Versuchsplanung bei der Erstellung der Pläne angegeben. In Tabelle 4.1 sind sie mit ihren jeweiligen Vermengungen und Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 4.1: Auflösung von Versuchsplänen mit den entsprechenden Vermengungen und Eigenschaften.^[108]

Auflösung	Vermengung ^(a)	Eigenschaften
III	HE sind mit 2fachWeWi vermengt	nur zum Screening geeignet
IV	HE sind mit 3fachWeWi vermengt und 2fachWeWi untereinander	HE können sicher bestimmt werden, 2fachWeWi lassen sich nicht eindeutig zuordnen
V	HE sind mit 4fachWeWi vermengt und 3fachWeWi mit 2fachWeWi	ein lineares Beschreibungsmodell kann bedient werden
V+	HE und 2fachWeWi sind praktisch unvermengt	im Vergleich zu V ist kein großer Genauigkeitsgewinn zu erwarten

(a) HE = Haupteffekte, WeWi = Wechselwirkungen

Die Berechnung der Versuchsanzahl bei fraktionellen faktoriellen Versuchsplänen ist in Gleichung 4.40 aufgeführt, wobei p die Anzahl der Zuordnungen beschreibt, welche Auflösung der Versuchsplan besitzt.^[109]

$$m = s^{k-p} \quad (4.40)$$

Ein fraktioneller faktorieller Versuchsplan kann jederzeit in Schritten bis auf einen vollfaktoriellen Versuchsplan erweitert werden, damit wenn nötig zwischen vorher vermengten Effekten unterschieden werden kann.

Der erste Schritt einer statistischen Versuchsplanung ist das sogenannte *Screening* (Ausgieben). Das Ziel des Screenings ist es mit minimalem Versuchsaufwand den Einfluss möglichst vieler verschiedener Faktoren auf eine Zielgröße zu untersuchen und zu unterscheiden welche Faktoren einen signifikanten Einfluss ausüben und welche nicht. Häufig werden dafür teilfaktorielle Versuchspläne angewandt. Bei wenigen Faktoren können auch vollfaktorielle Versuchspläne zum Einsatz kommen. Beide Pläne gehen beim *Screening* nur von linearen Effekten aus, da sie nur die Versuchsgrenzen als Untersuchungspunkte definieren.^[108] Diese werden möglichst weit gewählt, um den größtmöglichen experimentellen Bereich abfahren zu können. Damit sollen Fehlvorhersagen bei eventuellen späteren Extrapolationen vermieden werden.^[118] Zusätzlich ist ein großer Versuchsraum bezüglich der Effekte von Bedeutung. Je größer dieser nämlich ist, desto mehr spielen nichtlineare Effekte eine Rolle. Durch zusätzlicher Zentrumsunkte, sogenannte *Center Points*, die zwischen den Grenzwerten bei mittleren Einstellungen liegen (Abb. 4.11, links), kann überprüft werden, ob Linearität in dem System vorliegt oder nicht.^[109] Durch Mehrfachwiederholung dieser *Center Point*-Versuche wird die Schätzung der Genauigkeit des Systems verbessert bzw. die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestimmt.^[118]

Nichtlinearität ist entscheidend, wenn die Lage eines Maximums oder Minimums, das nicht auf den Ecken des Raumes liegt, untersucht werden soll. Handelt es sich um so ein nichtlineares System kann es zu einem sogenannten zentral zusammengesetzten Versuchsplan (*central composite design*, CCD) erweitert werden, wodurch es zu einem quadratischen Plan wird.^[108] Um quadratische Effekte bestimmen zu können, werden Versuchspläne mit mehr als zwei Faktorstufen benötigt.^[109] Bei einem CCD wird dem Würfel, der einen zweistufigen Versuchsplan darstellt, ein „Stern“ eingesetzt (Abb. 4.11, Mitte). Dieser entsteht durch weitere Einstellungen der einzelnen Faktoren ausgehend vom *Center Point* in der Mittelstellung. Jeder Faktor wird nun auf fünf Stufen untersucht. Beim CCD ragen die Arme des „Sterns“ über den Rand des

Würfels bzw. des Versuchsraumes hinaus. Der Fehler im versuchsraum wird dabei gleichmäßig verringert. In manchen Fällen ist dies praktisch nicht umsetzbar. Es resultiert ein flächenzentrierter (*face centered*) CCD, bei dem die Faktoreinstellungen nicht über den Würfel hinausragen. Die Versuchspunkte liegen somit nicht mehr in einer äquidistanten Entfernung zum *Center Point*. Dadurch ist der *face centered* CCD nicht mehr orthogonal. Die quadratischen Effekte korrelieren untereinander und es entstehen zusätzliche Vermengungen.^[109, 118]

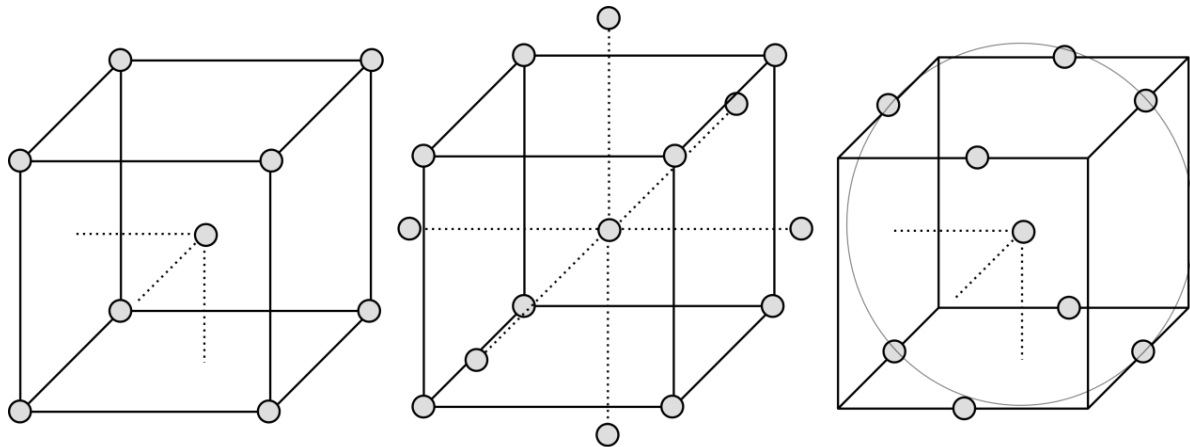


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung von Versuchsplänen für jeweils 3 Faktoren. Die Kreise stellen die einzelnen Versuche dar. Links: Vollfaktorieller Versuchsplan mit *Center Point*. Mitte: CCD-Versuchsplan. Rechts: Box-Behnken Versuchsplan.

Eine weitere Möglichkeit Versuchspläne aufzubauen ist nicht wie beim vollfaktoriellen Design und beim CCD die Versuche auf die Ecken und Flächen des Würfels zu legen, sondern auf die Kanten des Würfels (Abb. 4.11, rechts). Ein solches Design wird als Box-Behnken-Versuchsplan bezeichnet und ist dreistufig.^[108] Es eignet sich nur bei bekannten nichtlinearen Zusammenhängen und wenn die Vermutung nahe liegt, dass sich das Optimum im mittleren Bereich des Versuchsraumes befindet. Sonst ist es für Untersuchungen ungeeignet, da die Beschreibungsfunktion nicht an den Ecken des Versuchsraums gilt und damit Extrapolationen grundsätzlich unzulässig sind. Weiter sind wie beim *face centered* CCD die quadratischen Effekte nicht orthogonal.^[109]

Zur weiteren Verbesserung der Modellgenauigkeit ist es möglich neben den *Center Points* noch zusätzliche Modellpunkte und Punkte zur Ermittlung der Anpassungsgenauigkeit, sogenannte *Lack of Fits* dem Versuchsplan hinzuzufügen. *Lack of Fit*-Punkte dienen dazu, Fehler durch

schlechte mathematische Anpassung (schlechter Fit) oder Effekte höherer Ordnung aufzudecken.^[118]

Neben den Versuchen werden beim Erstellen eines statistischen Versuchsplans auch Zielgrößen, sogenannte *Responses* definiert. Dies sollten kontinuierlich messbare Größen sein, die das Ergebnis eines Versuches darstellen. Die zu untersuchenden Faktorendürfen im Gegensatz zu den Zielgrößen sowohl numerischen als auch kategorischen Charakters sein.^[109, 118]

Es gibt verschiedene Hilfsmittel die Qualität eines Versuchsplans zu bestimmen. Eine Korrelationsmatrix zeigt die Korrelationskoeffizienten der Effekte. Im Idealzustand korrelieren die Effekte nur mit sich selbst. Die Hauptdiagonale der Matrix trägt in einem solchen Fall den Wert 1 und alle anderen Werte sind darum bzw. im Idealfall 0. Je nach gewähltem Versuchsplan (regulär, teilfaktoriell, etc.) und der Auflösungsstufe tauchen in der Matrix Werte mit Beträgen auf, die größer als 0 sind. Entscheidend ist dann der Betrag des Korrelationsfaktors in Verbindung mit der Effektstärke. Ein starker Haupteffekt kann beispielsweise bei Korrelationskoeffizienten von 0.2 oder 0.3 einen schwachen Effekt eines anderen Einflussfaktors komplett überlagern. Schwache Zweifachwechselwirkungen indes können einen starken Haupteffekt selbst bei Korrelationskoeffizienten von 0.5 kaum verfälschen.^[108] Durch lineare Regression der Faktoren lassen sich die einzelnen Werte der Korrelationsmatrix leicht überprüfen. Wenn Faktoren miteinander korrelieren, können die Effekte auf die Zielgröße nicht getrennt bestimmt werden.^[108, 118]

Bei einer Vielzahl an Faktoren bietet sich der Varianz-Inflations-Faktor (*variance inflation factor*, VIF) zur Prüfung der Qualität des Versuchsplans an. Der VIF gibt an, mit welcher Vergrößerung des Fehlers (Varianz) zu rechnen ist. Die betroffene Varianz wird im Vergleich zu einem idealen Versuchsplan um den Faktor VIF größer. Der VIF ist ein Maß für die Ausgewogenheit des Versuchsplans. Im Idealfall beträgt der Wert 1. VIF-Werte von 5 sind kritisch und ab VIF-Werten von 10 ist der Effekt meist nicht mehr auswertbar.^[108]

Es gibt auch die Möglichkeit einen *fraction of design space*-Graphen (FDS) zu erstellen. Bei diesem werden die Standardabweichungen gegen den Anteil des Faktorraums (*design space*) aufgetragen. In Abbildung 4.12 ist ein solcher FDS-Graph beispielhaft dargestellt. Die Standardabweichung entspricht in der Mitte des Versuchsraums einer annähernden Konstante, während sie zum Rand des Versuchsraums hin deutlich abknickt und quasi einen orthogonalen Verlauf einnimmt. Die Genauigkeit einer Vorhersage hängt damit neben der allgemeinen Streuung auch von der Stelle im Versuchsraum ab, an der sich der gesuchte Punkt befindet. Im mittleren Bereich des Faktorraums ist in der Regel von einer genaueren Vorhersage auszugehen, während

am Rand die Unsicherheit steigt und damit die Genauigkeit eines Versuchsplans an dieser Stelle abnimmt.^[108]

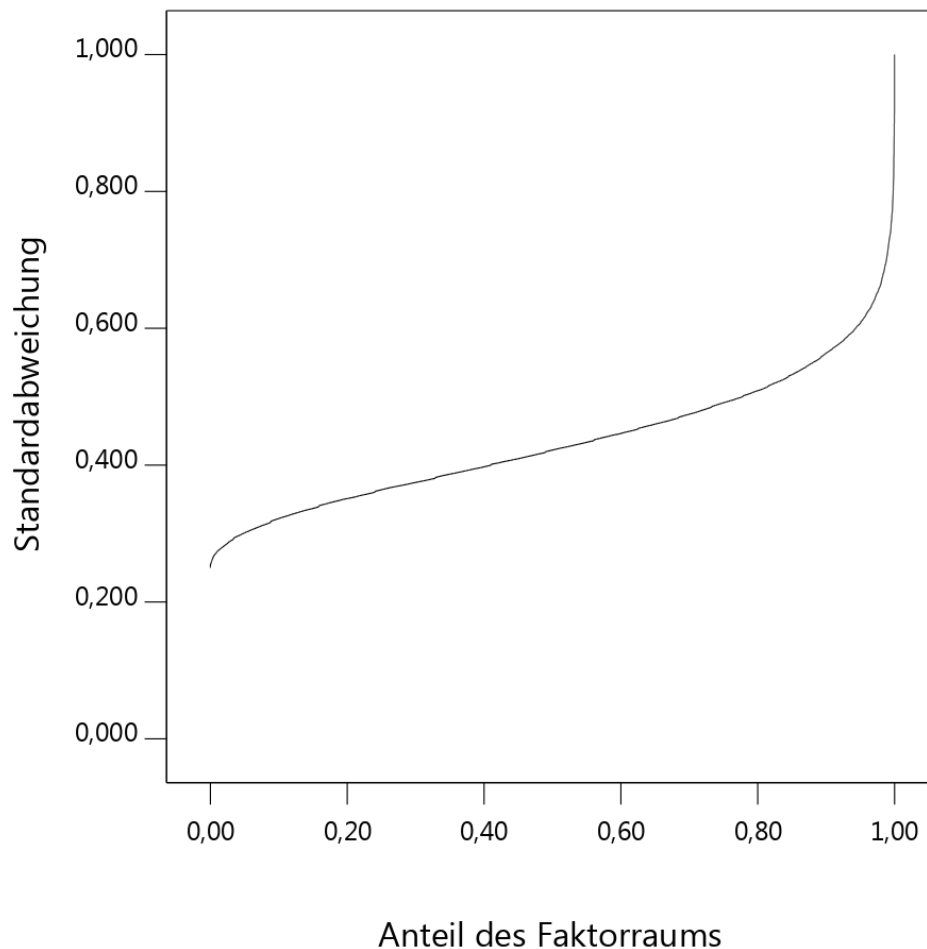


Abbildung 4.12: Darstellung eines FDS-Graphen. Auf der Abszisse ist der Anteil des Faktorraums aufgetragen, während die Ordinate die Standardabweichungen zeigt.

Abschließend kann zur Qualitätsprüfung eines Versuchsplans noch der sogenannte Hebelwert (*leverage*) betrachtet werden. Ist ein Messpunkt weit vom Zentrum der übrigen Messpunkte entfernt, hat er einen großen Einfluss auf die Regressionsgerade und –koeffizienten. Dieser Messpunkt arbeitet mit einem langen Hebel. Somit leitet sich der Hebelwert davon ab. Messpunkte mit einem hohen Hebelwert (> 1) sollten mehrfach durchgeführt werden, um die Streuung zu dämpfen und zu vermeiden, dass sich der Fehler dieses Messpunktes zu stark auf das Modell für das gesamte restliche System auswirkt.^[108, 118]

Ist ein Versuchsplan überprüft und durchgeführt, geht es bei der Auswertung von DoE darum wahre Effekte von scheinbaren Effekten zu unterscheiden und auf der Basis der wahren Effekte

ein mathematisches Modell zu erstellen, welches das untersuchte System beschreibt.^[118] Wahre Effekte sind reproduzierbar und haben bei Änderung eine direkte Auswirkung auf das System. Scheinbare Effekte hingegen sind das zufällige Produkt von Versuchsstreuungen und demnach nicht reproduzierbar. Sie tragen zur Ungenauigkeit eines Modells bei. Bei der Suche nach wahren Effekten wird zunächst davon ausgegangen, dass alle Effekte scheinbar sind. Sie besitzen alle unterschiedliche Beträge und Vorzeichen und sind unabhängig vom untersuchten System und bei genügend großen Versuchsplänen immer normalverteilt. Es werden dann die Effekte betrachtet, die zu stark sind, um als zufällige Abweichung zu gelten. Durch die zunehmende Stärke eines Effektes, wird seine zufällige Entstehung immer unwahrscheinlicher.^[108] Die Normalverteilung der Effekte beruht durch die Mittelwertbildung bei der Effektberechnung auf dem zentralen Grenzwertsatz.^[119, 120] Die Häufigkeitsverteilung der Mittelwerte statistisch unabhängiger Zufallsvariablen nähert sich immer mehr einer Gaußverteilung an, je größer die Zahl der Einzelwerte ist.^[108] C. DANIEL^[121] nutzt diesen zentralen Grenzwertsatz und entwickelt 1959 den Half-Normal-Plot. Dabei findet ausgehend von der Normalverteilung zunächst die Betragsbildung der Effekte und eine darauffolgende Auftragung dieser in einem sogenannten Wahrscheinlichkeitsnetz statt. Die Häufigkeitsfunktion der Normalverteilung besitzt in diesem Wahrscheinlichkeitsnetz aufgrund einer besonderen Skalierung der Ordinate die Form einer Geraden (Abb. 4.13).

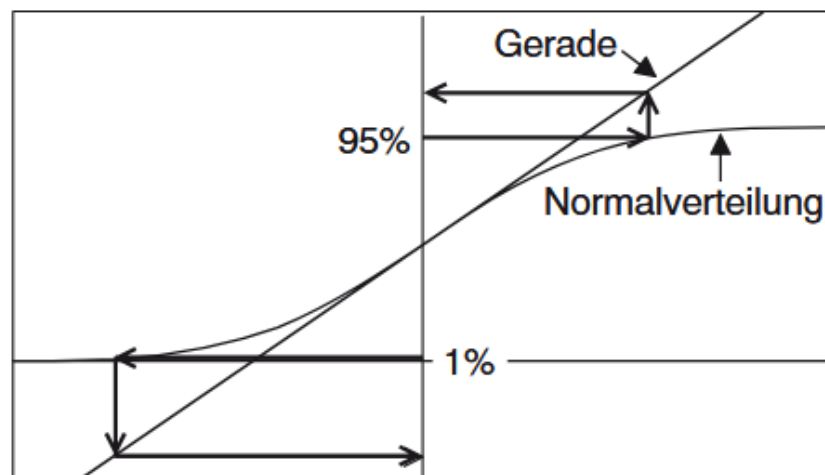


Abbildung 4.13: Entstehung des Wahrscheinlichkeitsnetzes. Die Werte nahe 0 % und 100 % werden den Pfeilen nach nach außen verschoben bis die sigmoide Verteilungsfunktion eine Gerade bildet. Da die Normalverteilungskurve symmetrisch ist, reicht die Betrachtung einer Seite mit den Beträgen der Werte.^[109]

An der Abszisse werden die Flächenschwerpunkte gleichgroßer Teilflächen (Quantilschritte) unter der Normalverteilungskurve aufgetragen, womit ebenfalls erreicht wird, dass die Häufigkeitsfunktion der Normalverteilung als Gerade erscheint.^[108] Messwerte aus einer normalverteilten Grundgesamtheit also zufällige bzw. scheinbare Effekte liegen nun auf dieser Geraden, sodass auf graphische Art überprüft werden kann, ob Messwerte aus einer Normalverteilung stammen oder es „richtige“ Effekte sind, die nicht durch Zufall erklärt werden können.^[109, 121] Ein Half-Normal-Plot wird heute standardmäßig achsenvertauscht aufgetragen. Auf der Abszisse befinden sich somit die Effektbeträge, während auf der Ordinate die Häufigkeit dargestellt wird. In Abbildung 4.14 ist ein solcher Half-Normal-Plot beispielhaft dargestellt. Eine solche Achsentransformation ist analog zur Transformation mit den Quantilschritten, so dass auch hier die wahren Effekte daran erkannt werden, dass sie nicht zum Verlauf der Geraden gehören.^[108, 118]

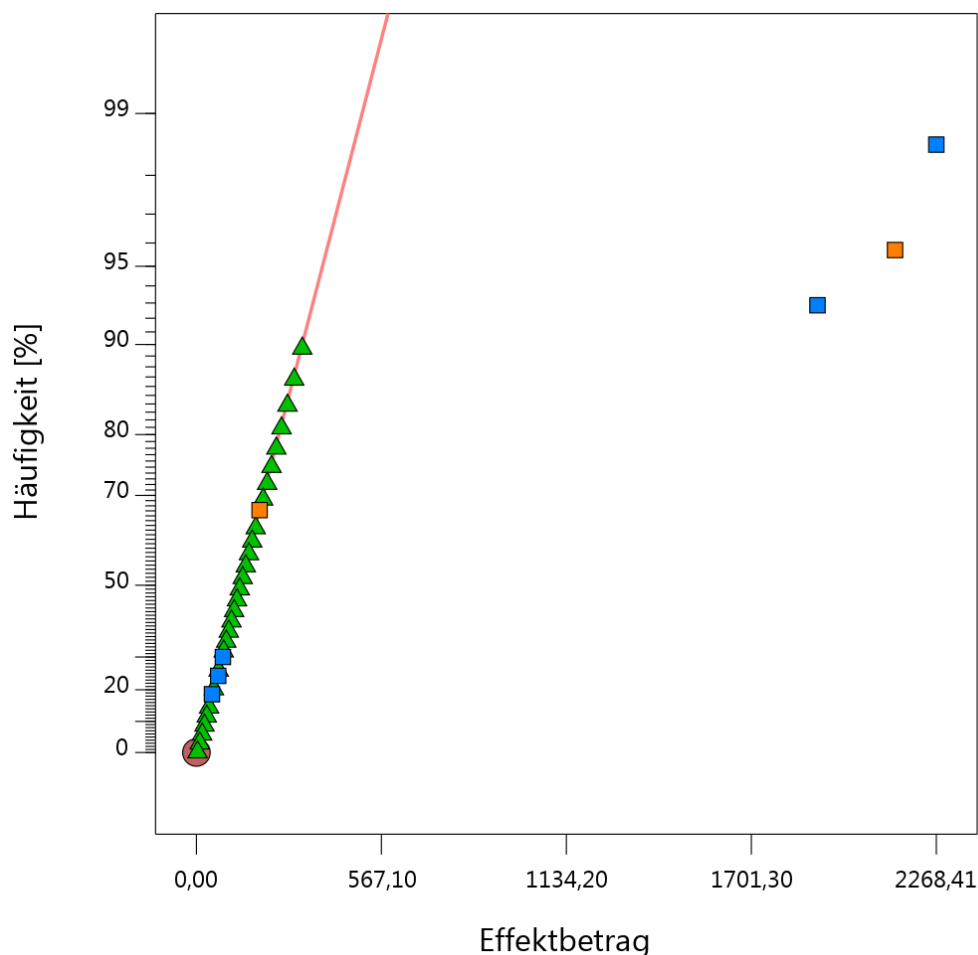


Abbildung 4.14: Half-Normal-Plot. Die scheinbaren Effekte befinden sich auf der Geraden, während die wahren Effekte nicht zum Verlauf der Geraden passen.

Neben der graphischen Methode des Half-Normal-Plots zur Unterscheidung von wahren und scheinbaren Effekten, wird die Bestimmung auch numerisch mithilfe der Varianzanalyse (*ANalysis Of VAriance*, ANOVA) durchgeführt. Dabei werden Wahrscheinlichkeitswerte für die einzelnen Effekte berechnet, die dann entscheiden ob ein Effekt nicht zufällige Auswirkungen auf das System hat oder ob es sich bei dem Effekt um statistische Streuung handelt. Auch bei der ANOVA wird angenommen, dass die Einzelwerte innerhalb jeder Stufe der Normalverteilung folgen und die echten Effekte davon abweichen.^[109] Die Berechnungen beginnen bei der in einer Versuchsreihe auftretenden Gesamtvarianz, gefolgt von der Berechnung der Teilvarianzen, die sich den Messwerten der einzelnen Faktoren im Versuchsraum ergeben. Aus der Differenz zwischen der Gesamtvarianz und den Teilvarianzen wird ein Erwartungswert berechnet. Der Vergleich der Teilvarianzen mit diesem Erwartungswert, liefert eine dimensionslose Kennzahl, das F-Verhältnis (*F-ratio*).^[108] Durch die Annahme einer Normalverteilung unterscheidet sich der Wert des F-Verhältnisses nur bei zufälligen Effekten von 1.^[109] Bei Effekten mit Teilvarianzen, die deutlich über dem Erwartungswert liegen, ist das F-Verhältnis dementsprechend deutlich größer als 1. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen wahren Effekt handelt, sehr groß. Unter Annahme einer akzeptierten Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % (entspricht 95 % Signifikanzniveau) wird ein Grenzwert von ≥ 4 für das F-Verhältnis gesetzt. Dies ist eine statistische Absicherung. Wenn alle Effekte und Wechselwirkungen im Modell sind, gibt es nicht genug Versuchswerte für einen unabhängigen Mittelwert, so dass bei gleichbleibender Irrtumswahrscheinlichkeit der Grenzwert für das F-Verhältnis ansteigen würde. Die Irrtumswahrscheinlichkeit p wird unter Berücksichtigung der verfügbaren Freiheitsgrade aus dem F-Verhältnis berechnet. Entsprechend der fünfprozentigen Irrtumswahrscheinlichkeit liegt der Grenzwert für den p -Wert bei 0.05. Es herrscht damit eine nur 5 %ige Wahrscheinlichkeit, dass der Effekt doch Zufall war. Effekte, die einen p -Wert unter 0.05 besitzen, gelten als wahr und damit als signifikant.^[108]

Die ANOVA liefert weiter Informationen über die Güte eines Beschreibungsmodells. Dafür wird die Gesamtvarianz mit der Summe der durch die Effekte erzeugten Teilvarianzen verglichen. Das bedeutet je kleiner diese Differenz ist, desto vollständiger sind die Messwerte durch die Effekte erklärt. Wenn jedoch scheinbare Effekte mit im Modell enthalten sein sollten, wird das Modell fälschlich an diese scheinbaren Effekte und damit an das bei jedem Versuch mit eingehende Rauschen angepasst. Die ANOVA gibt aufgrund der dadurch kleinen Restvarianz eine hohe Modellgüte bzw. einen hohen Wert für R^2 an. In solchen Fällen wird von einem Überfitten (*overfitting*) des Modells gesprochen. Scheinbare bzw. nicht signifikante Effekte und

Wechselwirkungen sollten daher stets aus dem Modell entfernt werden. Aufgrund hierarchischer Integrität müssen nicht signifikante Effekte im Modell bleiben, wenn die Bestandteile von Wechselwirkungen höherer Ordnung sind. Ist die Wechselwirkung AB zwischen Faktor A und Faktor B beispielsweise signifikant, müssen die beiden Faktoren A und B im Modell bleiben auch wenn sie nicht signifikant sind.^[108, 118]

Beim Bestimmtheitsmaß R^2 eines linearen Modells kann es ebenfalls zu einem *Overfitting* des Modells kommen. Das R^2 beschreibt die Abweichung des Modells von den tatsächlichen experimentellen Daten und sollte immer möglichst 1 betragen. Mit steigender Anzahl an Faktoren, steigt der R^2 -Wert ebenfalls. Modelle mit vielen Variablen erscheinen somit zunächst anhand des R^2 -Wertes immer erstmal besser, da das Rauschen in den Daten mit dem Modell durch scheinbare Effekte mitbeschrieben wird. Für Modelle mit vielen Faktoren oder Wechselwirkungen besteht damit die Gefahr des *Overfittings*. Um dies zu verhindern, wird das korrigierte Bestimmtheitsmaß R^2_{adj} (*adjusted R²*) eingeführt. Dabei handelt es sich um eine angepasste Form des R^2 , die die Anzahl der Variablen berücksichtigt und an diese angepasst ist. R^2 und R^2_{adj} sollten maximal 0.2 voneinander abweichen, damit ein *Overfitting* des Modells ausgeschlossen werden kann. Eine höhere Differenz zeigt an, dass zu viele Faktoren im Modell eine gute Anpassung an die tatsächlichen Daten nur vortäuschen und diese nicht real besteht.^[118]

Häufig dient ein erstelltes Modell der Interpolation, so dass Vorhersagen innerhalb des Versuchsraums für nicht untersuchte Einstellungen getroffen werden können. Die Güte des Modells spielt dafür eine entscheidende Rolle. Neben der ANOVA gibt es weitere Möglichkeiten die Güte des Modells weiter zu betrachten und zu bewerten. Hier werden im Folgenden nur einige dieser Möglichkeiten vorgestellt. Eine vollständige Auflistung findet sich in der Literatur [108] und [109].

Zur weiteren Bewertung der Modellgüte werden die Abweichungen zwischen dem realen und dem vom Modell vorhergesagten Versuch betrachtet und in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen. Ein solches *predicted-vs.-actual*-Diagramm ist in Abbildung 4.15 (links) beispielhaft gezeigt. Im Idealfall liegen die gemessenen Daten bei den vom Modell vorhergesagten. Je größer die Abweichungen der gemessenen Daten von der Geraden des Modells entfernt sind, desto schwächer ist die Aussagekraft des Modells. Einzelne Ausreißer können in einem solchen Diagramm ebenfalls schnell erkannt werden. Große Abweichungen können verschiedene Ursachen haben wie ein zu grobes Beschreibungsmodell oder eine hohe Teststreuung.^[108, 118]

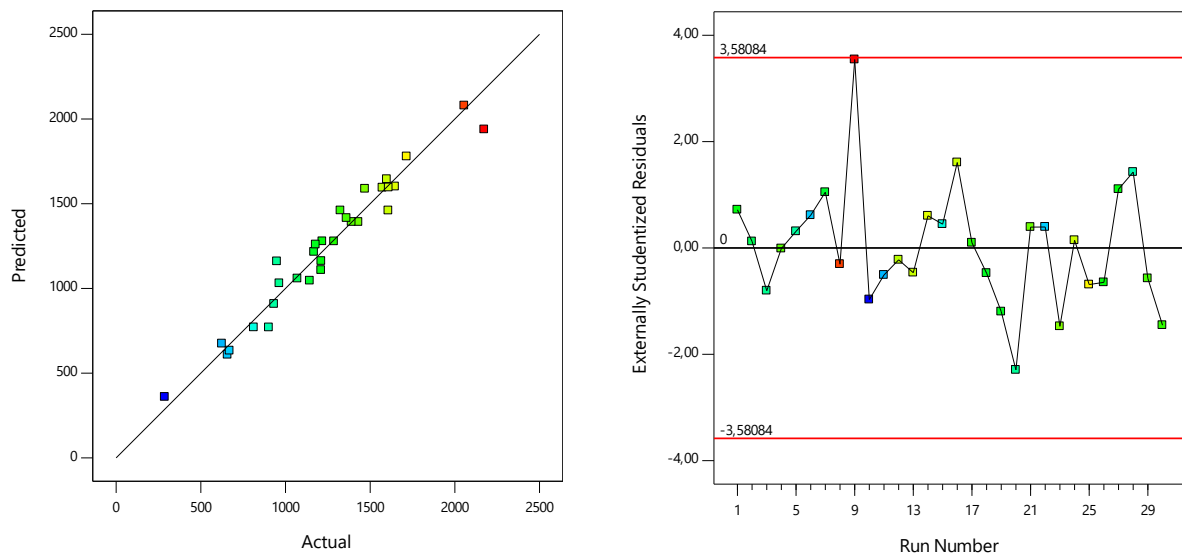


Abbildung 4.15: Links: *Predicted-vs.-actual*-Diagramm. Eine Auftragung der vorhergesagten über den tatsächlichen Ergebnissen. Ausreißer weichen von dieser Linie deutlich ab. Rechts: *Residual-vs.-run-order*-Diagramm. Die Residuen sind in der Reihenfolge der Versuche aufgetragen. Ausreißer fallen ebenfalls sofort auf und können eindeutig einzelnen Versuchen zugeordnet werden.

Ein Residualplot dient ebenfalls der Bewertung der Versuche. Bei der Darstellung *residual vs. run order* werden die Residuen in der Reihenfolge der Versuche aufgetragen (s. Abb. 4.15, rechts). Ausreißer fallen hier wie beim *predicted-vs.-actual*-Diagramm auf. Auch der Versuchsreihenfolge zu schuldende Trends können gut erkannt werden wie ein mitten in der Versuchsreihe verstellter Versuchsaufbau, eine neue Chemikaliencharge oder andere verstellte Versuchsbedingungen, sofern diese Trends nicht im Modell mit angepasst wurden oder durch die Randomisierung im Rauschen verschwinden.

In manchen Fällen ist eine Transformation der Zielgrößen erforderlich um eine bessere Beschreibung der Daten und somit des Modells zu erreichen, wie wenn z.B. ein logarithmischer oder $1/x$ Zusammenhang besteht, der nicht linear, quadratisch oder kubisch gefittet werden kann. Anhand eines sogenannten *Box-Cox-Plots* lässt sich ermitteln, ob eine Transformation den Fehler verkleinert oder nicht und welche Transformation im Einzelfall zu den geringsten Residuen führt. Dafür wird eine flexible mathematische Transformation angewandt, die trotz ihrer hohen Flexibilität nur von einem Parameter abhängt: der Transformationsgröße λ . Für einen *Box-Cox-Plot* wird dann die logarithmische Modellabweichung in Form der Summe der Fehlerquadrate (*residual sum of squares*) als Funktion von λ aufgetragen (s. Abb. 4.16). Aus einer solchen Darstellung lässt sich der optimale Wert für λ ablesen und es wird eine

Transformation (logarithmisch, quadratisch, kubisch, Potenzen, Wurzelfunktion, etc.) ausgewählt werden.

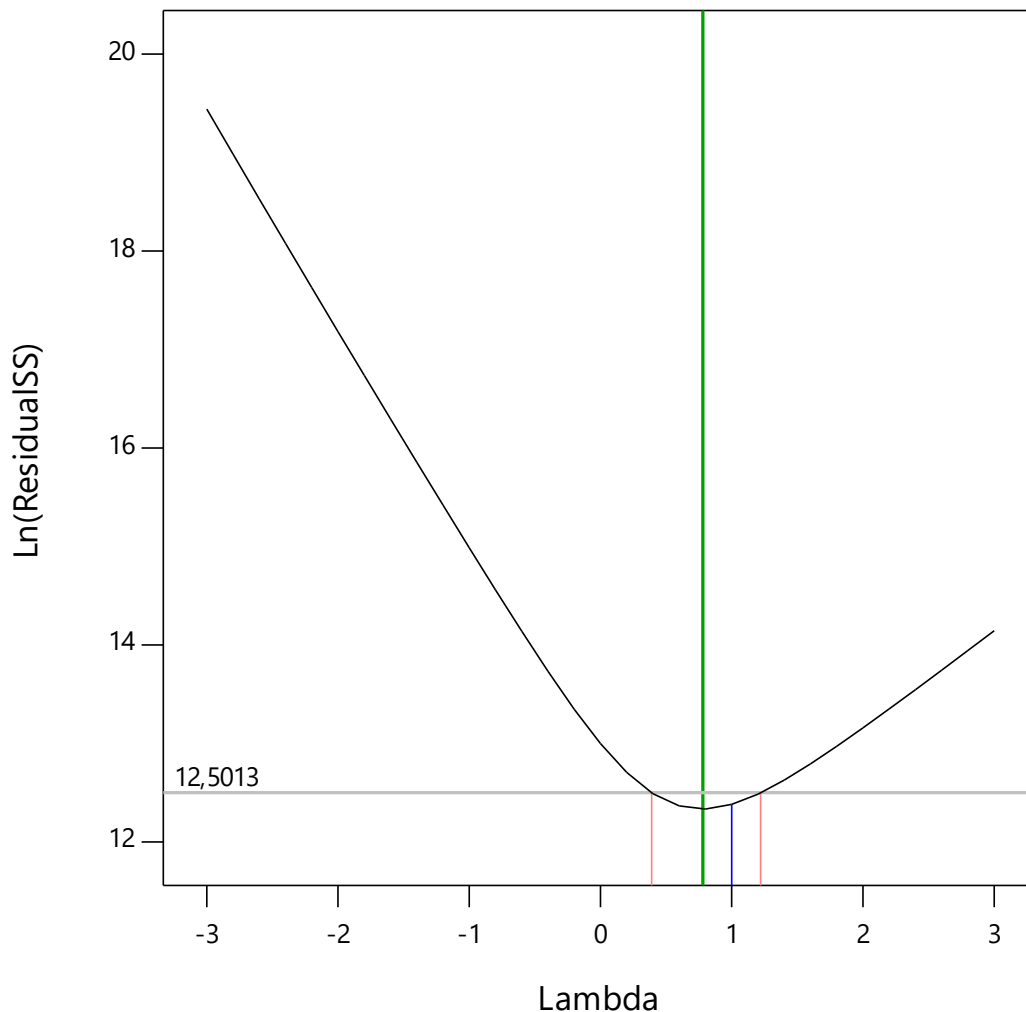


Abbildung 4.16: Ein *Box-Cox-Plot* dient zur Erkennung, ob eine Transformation der Zielgrößen erforderlich ist. In diesem Fall ist keine Transformation zwingend notwendig, da sich λ innerhalb der roten Intervallgrenzen befindet.

Das erhaltene und eventuell durch Transformation und graphische Darstellung optimierte Modell hat die Form einer Formel und wird in einer solchen schließlich ausgedrückt. Dabei kann zwischen einer kodierten und einer nicht kodierten Form zur Berechnung der Zahlenwerte der Zielgrößen unterschieden werden. Bei der nicht kodierten Form werden die tatsächlichen Zahlenwerte der Faktoren für die Erstellung der Formel verwendet. Faktoren haben allerdings in der Regel unterschiedliche Größenordnungen und physikalische Einheiten. Um die Stärke der Effekte anhand der Zahlenwerte trotzdem miteinander vergleichen zu können, werden die

Faktoren daher kodiert, indem die Zahlenwerte der Einstellungsgrößen auf +1 bzw. -1 normiert und dimensionslos dargestellt werden. Die Vorfaktoren der einzelnen Faktoren in der Formel entsprechen dann den relativen Stärken der Effekte untereinander. Das jeweilige Vorzeichen bestimmt die Richtung des Effekts.^[108]

Zur Erstellung und Auswertung eines statistischen Versuchsplans stehen viele verschiedene Programme zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde die Software *Design Expert* der Firma *Inc. Stat-Ease* verwendet (s. Kap. 9.2).

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation

Aufbau der Anlage:

Basierend auf dem Aufbau von C. RETUSCH^[3] wurde eine neue Anlage mit einem gewickelten Milli-Rohrreaktor erschaffen. Hierbei wurde das Augenmerk auf unterschiedliche Wicklungsgeometrien bezüglich des Rohrreaktors im Millimaßstab gelegt. Weiter beinhaltet die neu entworfene Versuchsanlage Membranpumpen für die Dosierung von Monomer und Emulgatorlösung und Dispergierpumpen zum gleichzeitigen Mischen und Emulgieren der Reaktionsmasse. Der in dieser Arbeit entwickelte und umgesetzte Aufbau zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat (BA) ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

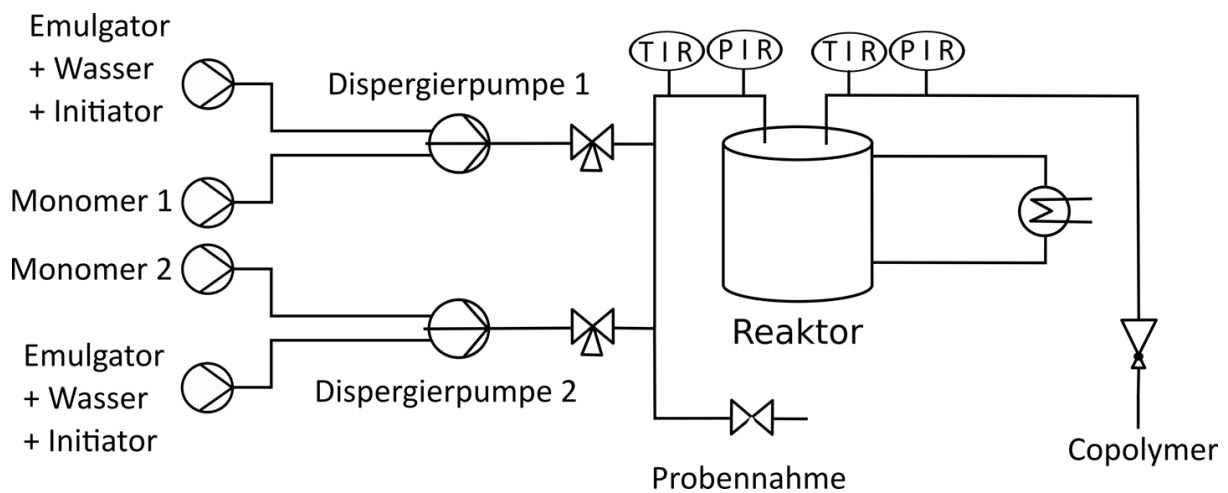


Abbildung 5.1: Fließdiagramm der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation von Styrol und BA.

Die vier verwendeten Membranpumpen (*Gamma/L*, *Gamma X* und *Gamma/5B* von *ProMinent*) wurden in Kombination mit vier Waagen (*GB 3002* und *Panda 7* von *Mettler Toledo*) über den *LabManager* der Firma *HiTec Zang GmbH* mit dem Steuer- und Regelprogramm *LabVision* von *HiTec Zang* verknüpft. Die Förderleitung der Dosierpumpen konnte in einem Massenstrombereich von 0.1 g/s bis 0.5 g/s gezielt gesteuert werden, wodurch sich (rezepturbedingt) ein Gesamtmassenstrom aller vier Pumpen von 0.6 g/s bis 1.4 g/s ergab (2,16 kg/h bis 5,0 kg/h) gezielt gesteuert werden. Der Massenstrom wurde gravimetrisch bestimmt und von *LabVision*

aufgezeichnet. Der Massestrombereich ist am unteren Ende durch die gravimetrische Pumpensteuerung und nach oben durch die Förderleistung der Pumpen bei schäumenden Emulgatorlösungen limitiert.

Die Förderströme zweier Membrandosierpumpen wurden in jeweils einer Dispergierpumpe zusammengeführt. Dabei handelte es sich jeweils um einen Monomerstrom (Styrol oder BA) und dem zugehörigen Emulgatorlösungstrom, welcher ebenfalls den Initiator für die Polymerisation in gelöster Form enthielt (s. Abb. 5.1).

Aufbau der Dispergierpumpe:

Die Dispergierpumpe des Typs *Espira 02* der Firma *Fink Chem. + Tec. GmbH & Co. KG* wurde manuell eingestellt. Es konnten Frequenzen von 00 Hz (Pumpe läuft nicht aktiv) bis 50 Hz (3000 min^{-1}) eingestellt werden. Bei der Dispergierpumpe handelt es sich um eine magnetgekoppelte Peripheralradpumpe. Die technische Zeichnung und die Abmessungen der Pumpe sind in Abbildung 9.1 und Tabelle 9.2 gezeigt (s. Kap. 9.2). Das Innenvolumen der Pumpe fasst ca. 13 mL (Kanalvolumen, abzüglich des Volumens der Zähne des Laufrads). Sie hat, anders als bei KNIESBURGES^[1], keine hintere Mischkammer. Der Querschnitt des Pumpenkopfes ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt.

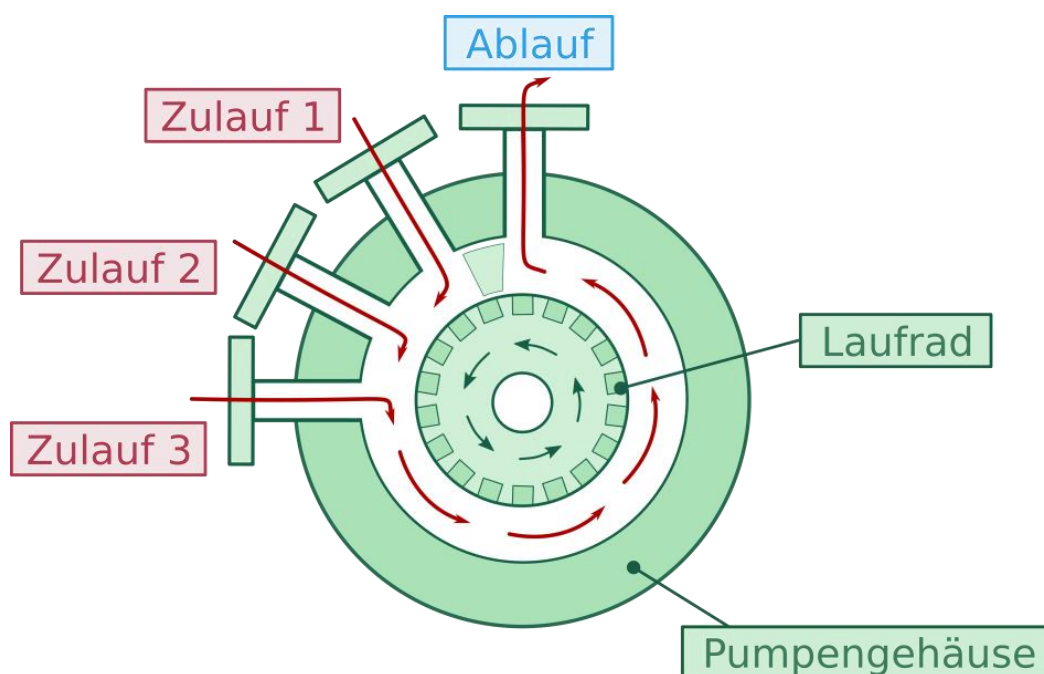


Abbildung 5.2: Schematischer Querschnitt des Pumpenkopfes der Dispergierpumpe mit drei Zuläufen und radialem Ablauf.

Der Kopf der Dispergierpumpe besteht aus einem ringförmigen Kanal, in dem sich der Pumpenkeisel dreht. Dieser ist mit geraden Schaufeln ausgestattet, über die die Bewegungsenergie auf das Medium übertragen wird. Durch den Unterbrechersteg zwischen Zu- und Ablauf wird sichergestellt, dass es in der Pumpenkammer zu einer stetigen Druckzunahme kommt. Dieser Druckaufbau führt dazu, dass ein Teil der eingeleiteten Flüssigkeit in die Laufradzellen gedrängt, gemischt und letztendlich zum Ablauf aus dem Strömungskanal gefördert wird. Der Pumpenkopf verfügt über drei Zuläufe, von denen in dieser Arbeit Zulauf 1 für den Monomerstrom und 2 für den Emulgatorlösungstrom genutzt wurden, sowie über einen radialen Ablauf. Zulauf 3 wurde in dieser Arbeit nicht genutzt.

Im Anschluss an beide Dispergierpumpen befinden sich jeweils Probenentnahmestellen für die in den Dispergierpumpen erzeugten Emulsionen. Die Emulsionen wurden hinter den Dispergierpumpen in einem T-Stück zusammengeführt und weiter in den Reaktor gefördert.

Aufbau des gewickelten Rohrreaktors:

Der gewickelte Rohrreaktor befindet sich in einem verschlossenen Balastgefäß und wird über einen mit Marlotherm SH befüllten Thermostaten (*MH 5* der Firma *Julabo GmbH*) mit externem Regler auf die jeweilige Reaktionstemperatur beheizt. Am Reaktorausgang befindet sich ein Druckminderer.

Der gewickelte Rohrreaktor ist in den Abbildung 5.3 und 5.4 in drei verschiedenen Wicklungsgeometrien photographisch dargestellt. Er besteht aus einem Polytetrafluorethylen-Schlauch (PTFE) und besitzt einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Wanddicke von 0.5 mm.



Abbildung 5.3: Draufsicht auf den alternierend gewickelten Rohrreaktor mit 7^[2, 3], 11 und 15 Stangen.

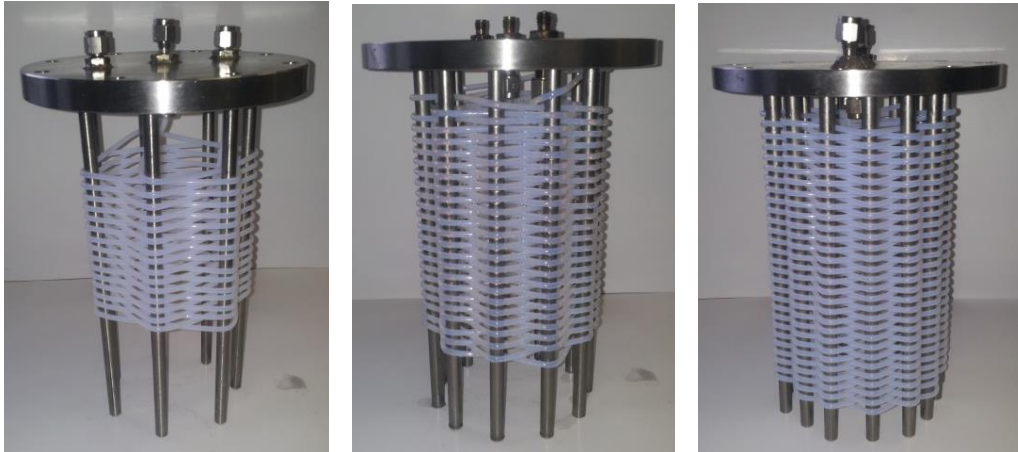


Abbildung 5.4: Seitenansicht des alternierend gewickelten Rohrreaktors mit 7, 11 und 15 Stangen und jeweils unterschiedlichen Reaktorlängen (9, 15 und 21 m).

Schematisch kann der Reaktor als Rohrreaktor modelliert werden. Die Rückvermischung wird berücksichtigt durch den ein Teil des gesamten Volumenstroms zum Eingang des Rohrreaktors zurückgeführt wird, wie in Abbildung 5.5 gezeigt.

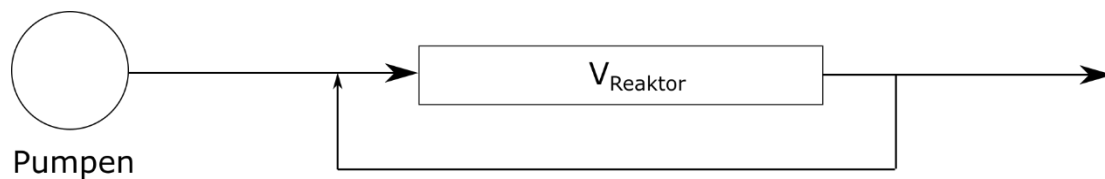


Abbildung 5.5: Schematische Modellierung des gewickelten Rohrreaktors.

Der PTFE-Schlauch wird jeweils lückenlos nach einer von der BASF patentierten Wickeltechnik^[2] alternierend um 7 Stangen gewickelt. Als Erweiterung wurde in dieser Arbeit der PTFE-Schlauch zusätzlich nach derselben Wickeltechnik alternierend um 11 und 15 Metallstangen gewickelt. Die Anzahl der Metallstangen beeinflusst die Krümmungsradien der Wicklung. Die Reaktorlänge wurde zwischen 9 m und maximal möglichen 21 m variiert, wodurch sich ein Reaktorvolumen von 28 bis 66 mL ergibt.

5.2 Durchführung einer Emulsionspolymerisation

Zur kontinuierlichen Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat (BA) wurden die Monomere zunächst im Vakuum destilliert. Das Auflösen des Emulgators Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) erfolgte in entgastem, demineralisiertem Wasser. Die Monomere als auch die Emulgatorlösung wurden in Glasflaschen auf die Waagen gestellt. Die Membranpumpen förderten die Edukte aus den Glasflaschen über einen Teflonschlauch. Die Monomere und Emulgatorlösungen enthaltenen Glasflaschen wurden für 30 min mit Argon bzw. Stickstoff durchströmt. Der Argon- bzw. Stickstoffstrom wurde die Versuchszeit über aufrecht erhalten. Direkt vor Förderbeginn der Monomere und Emulgatorlösungen wurde der in Wasser gelöste Initiator 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA044) zur Emulgatorlösung gegeben und durch mehrfaches Schütteln der Glasflasche mit diesem vermischt. Das einströmende Argon bzw. der einströmende Stickstoff sorgten für eine weitere Vermischung innerhalb der Glasflasche. Die polymerisierte Reaktionsmasse wurde am Reaktorauslauf in ein mit Eis gekühltes Auffanggebinde geleitet. Proben für Analytizwecke wurden in einer 4-Methoxyphenol-Stopperlösung (Massenanteil von 3 % in demin. Wasser) aufgefangen, so dass die Stopperlösung einen Massenanteil von 10 % der Gesamtprobe ausmachte und im Kühlschrank gelagert.

Die Einstellungen sämtlicher Polymerisationen sind in Kapitel 9.3 aufgeführt.

5.3 Messung der Verweilzeit der Dispergierpumpe und des gewickelten Rohrreaktors

Zur Messung der Verweilzeit der Dispergierpumpe wurde die Versuchsanlage dahingegen modifiziert, dass jeweils ein *inline*-Konduktometer mit Zelle (*TetraCon DU/T* der Firma WTW und *LF530* der Firma WTW sowie das Konduktometer *703* der Firma *Knick GmbH & Co KG*) direkt vor den Pumpenzulauf 1 und hinter dem Pumpenablauf eingebaut wurde. Eine 0,05 M wässrige Kaliumchlorid-Lösung (KCl) wurde als Tracer eingesetzt und mit der Förderpumpe, die normalerweise den Eduktstrom fördert, in die Dispergierpumpe bei vier unterschiedlichen Massendurchsätzen (0,6 g/s, 0,8 g/s, 1,0 g/s und 1,4 g/s = 2,16 kg/h bis 5,0 kg/h) und vier unterschiedlichen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (00 Hz, 10 Hz, 30 Hz und 50 Hz) gefördert. Mit Änderung der Temperatur ändert sich die Leitfähigkeit der wässrigen KCl-Lösung.

Um diese Temperatur- bzw. Leitfähigkeitsänderung bei der Auswertung berücksichtigen zu können, wurde am Pumpenkopf ein Temperaturstreifen mit einer Genauigkeit von 1 °C angebracht. Mit dem Steuer- und Regelprogramm *LabVIEW* von *National Instruments* wurden das Ein- und Ausgangssignal an den Zellen *online* verfolgt und aufgezeichnet. Die Messung wurde je Massenstrom und Drehfrequenz dreimal wiederholt.

Das Gesamtvolumen des Messsystems wird dabei baulich bedingt durch das Volumen der Messzellen und der Zuleitung beeinflusst. Das Volumen der Messzelle beträgt etwa 6 mL (Eingang bis Messort) und das Volumen der Zuleitung inklusive Adapter beträgt etwa je 4,5 mL, sodass sich ein Gesamtvolumen (Messzellen, Leitungen, Reaktor) zu 34 mL ergibt, wogegen der Reaktor ein Volumen von lediglich 13 mL besitzt.

Die Verweilzeitmessung des gewickelten Rohrreaktors wurde analog durchgeführt. Die *online*-Konduktometer mit Zelle wurden vor dem Reaktoreingang und nach dem Reaktorausgang eingebaut. Die 0.05 M KCl-Lösung wurde mit einer Förderpumpe und den vier unterschiedlichen Massendurchsätzen (0.6 g/s, 0.8 g/s, 1 g/s und 1.4 g/s) in den Reaktor gefördert. Die *online* Aufzeichnung des Ein- und Ausgangssignals erfolgte mit *LabView*. Die Messung wurde je Massenstrom dreimal wiederholt.

5.4 Analytische Methoden

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Es wurden 0.03 mL der Probe mit einer Spritze aufgenommen und mit demin. Wasser durch einmaliges Aufziehen auf 1 mL Gesamtvolumen verdünnt. Die Messung mittels des *Malvern ZetaSizer Nano ZS* ($T = 20\text{ °C}$, Dreifachbestimmung, Equilibrierungszeit 2 min) erfolgte bei den Emulsionsproben unmittelbar nach dem Ziehen der Probe und bei den polymerisierten gestoppten Proben noch am Versuchstag. Letztere wurden hierfür noch einmal per Hand aufgeschüttelt.

Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (Kryo-TEM)

Es wurden 3.6 μL der Probe auf einem kohlenstoffbeschichteten Kupfer-Grid platziert und mit flüssigem Ethan im *Vitrobot* der *FEI Company* schockgefroren. Die Messung erfolgte bei 120 kV Beschleunigungsspannung am *Tecnai G2 Spirit TWIN* der *FEI Company*.

Gas-Chromatographie (GC)/ Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Es wurden 500 ± 10 mg der gestoppten Copolymerprobe mit 70 ± 5 mg Toluol und 5 mL Tetrahydrofuran (THF) versetzt. Die Messung für die GC fand am Gerät 7820A von *Agilent Technologies* statt. Toluol diente als interner Standard. Bei der GPC kamen ein RI- und ein UV-Detektor zum Einsatz. Als Laufmittel wurde THF verwendet.

Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR)

Die gestoppte Probe wurde zur Fällung in Methanol gegeben und das Copolymer anschließend mithilfe eines Scheidetrichters und eines Filters abgetrennt. Die Trocknung des Copolymers erfolgte in einer Mikrowellentrocknungswaage bei einer Maximaltemperatur von 110 °C. Eine Einwaage von 20 ± 5 mg für ^1H -NMR-Spektren bzw. 200 ± 10 mg für ^{13}C -NMR-Spektren wurde in deuteriertem Chloroform gelöst und an dem *Bruker Avance II 400 MHz* vermessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC)

Die gestoppte Probe wurde zur Fällung in Methanol gegeben und das Copolymer anschließend mithilfe eines Scheidetrichters abgetrennt. Die Trocknung des Copolymers erfolgte in einer Mikrowellentrocknungswaage bei einer Maximaltemperatur von 110 °C. Eine Einwaage von 10 ± 5 mg des jeweiligen Copolymers wurde am Gerät *DCS 1* von *Mettler Toledo* unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizphase auf 150 °C erhitzt, in der zweiten auf -80 °C abgekühlt und in der dritten erneut auf 150 °C erhitzt. Die Heizrate betrug 10 °C min^{-1} .

Weitere Einzelheiten zu den verwendeten Messgeräten und Messbedingungen sind in Kapitel 9.2 aufgeführt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Verweilzeitverhalten in der Dispergierpumpe

Die zur Emulsionsherstellung genutzte Dispergierpumpe wurde hinsichtlich ihres Verweilzeit- und Strömungsverhaltens analysiert. Dafür wurde die Verweilzeitverteilung in Form der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ und der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ ermittelt sowie neben der mittleren Verweilzeit τ auch die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds Re und Bodenstein Bo berechnet.

Zur Charakterisierung der Dispergierpumpe wurden analoge Durchlaufkonduktometer des Typs *TetraCon DU/T* der Firma *WTW* und *LF530* der Firma *WTW* sowie das Konduktometer *703* der Firma *Knick GmbH & Co KG* mit einer Auflösung von 0.1 s^{-1} eingesetzt. Dabei haben die Elektroden einen größeren Innendurchmesser als die ansonsten verwendeten PTFE Schläuche mit 2 mm Innendurchmesser. Dadurch und durch das Volumen der notwendigen Adapter erhöht sich das Gesamtvolumen des Messsystems auf etwa 34 mL (berechnet), wobei das Innenvolumen der Pumpe selbst nur ca. 13 mL beträgt. Es wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede zwischen den gemessenen Verweilzeitverhalten untereinander hauptsächlich durch die Charakteristik der Pumpe bestimmt werden.

Als *Tracer* diente eine 0.05 M wässrige Kaliumchlorid-Lösung. Die Datenaufnahme erfolgte computergestützt. Das Verweilzeit- und Strömungsverhalten sowie die mittlere Verweilzeit wurden bei vier unterschiedlichen Massendurchsätzen (0.6 g/s, 0.8 g/s, 1.0 g/s und 1.4 g/s) und vier unterschiedlichen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (0 Hz, 10 Hz, 30 Hz und 50 Hz) jeweils drei Mal für jede Einstellung ermittelt. Die Zugabe der Kaliumchlorid-Lösung erfolgte über nur eine der vier Förderpumpen, um ein sprunghaftes Eingangssignal und damit als Antwortsignal die sogenannte F-Kurve zu erhalten (s. Kap. 4.2). Anschließend wurden die Signale mittels des Programms *OriginPro 9.1G* der Firma *OriginLab Corporation* um den gerätespezifischen Proportionalitätsfaktor des Geräts, den sogenannten K-Wert, korrigiert, der in diesem Fall 0.725 beträgt, sowie basislinienkorrigiert. Es wurde noch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Kaliumchlorid-Lösung durch Betrachtung der Temperaturwerte am Temperaturstreifen am Pumpenkopf berücksichtigt. Die Leitfähigkeit einer 0.05 M wässrigen Kaliumchlorid-Lösung ändert sich um 2 % bei einer Temperaturänderung um $1 \text{ }^\circ\text{C}$ oder 1 K.^[122] Mit Hilfe der am Pumpenkopf abgelesenen Temperaturwerte wurde die Leitfähigkeit der Lösung

angepasst, sodass beide Signale daraufhin die gleiche Höhe bzw. den gleichen konstanten Endwert aufweisen. In Abbildung 6.1 sind das basislinien- und höhenkorrigierte Eingangs- und Ausgangssignal der Leitfähigkeitsmessung gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 0 Hz beispielhaft gezeigt. Wenn der *Tracer*-Strom durch Wasser ersetzt wird, werden zwei Signale erhalten, die sich jeweils wieder mit der Basislinie vereinen (s. Kap. 9.3, Abb. 9.3). Durch Integration des gesamten Verlaufs der so erhaltenen Eingangs- und Ausgangssignale, wurde jeweils die Fläche unter dem jeweiligen Signal bestimmt, welche dem Abgleich der am Eingang und der am Ausgang detektierten *Trace*-Menge dient. Die Wiederfindungsrate der eingesetzten Menge der Kaliumchlorid-Lösung beträgt bei Betrachtung aller durchgeführten Messungen $96 \pm 2 \%$.

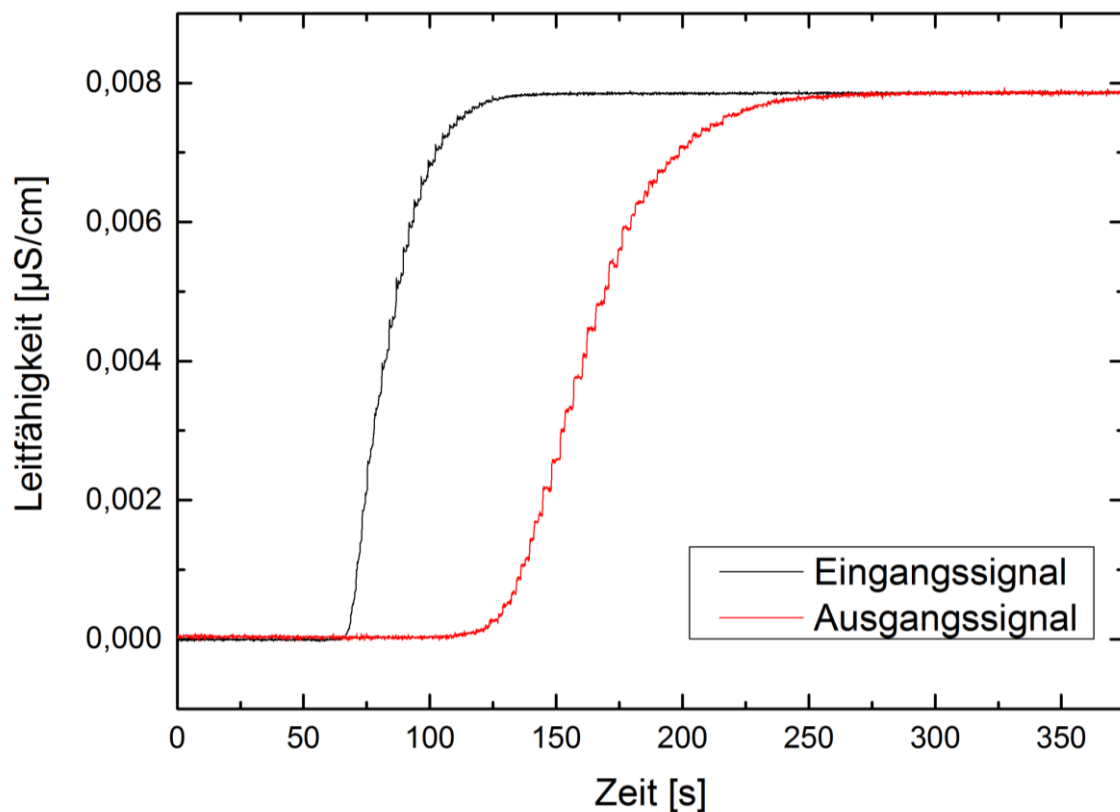


Abbildung 6.1: Ein- und Ausgangssignal einer Leitfähigkeitsmessung der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s bei einer Drehfrequenz von 0 Hz.

Um den für die Auswertung zu benutzenden Anfangswert des Ausgangssignals auf der Abszisse zu bestimmen, wird an dem Eingangssignal eine Schwerpunktsanalyse durchgeführt. Dies ist notwendig, da das Eingangssignal keine Sprungfunktion darstellt. Für die Schwerpunktsanalyse wird der Wendepunkt der Anstiegskurve mittels Flächenbestimmung ermittelt. Der

Zeitpunkt dieses Wende- bzw. Schwerpunktes wird als Beginn des Ausgangssignals auf der Abszisse verwendet. Wird das so mit einem zeitlichen Beginn und einem zeitlichen Ende definierte Ausgangssignal bzw. die F-Kurve auf den Wert 1 normiert, entspricht sie der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$. Differenzieren und Glätten mittels der Methode eines schnellen Fouriertransformationsfilters von $F(t)$ liefert schließlich die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$. $E(t)$ ist exemplarisch für einen Massendurchsatz von 0.8 g/s bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 0 Hz in Abbildung 6.2 dargestellt.

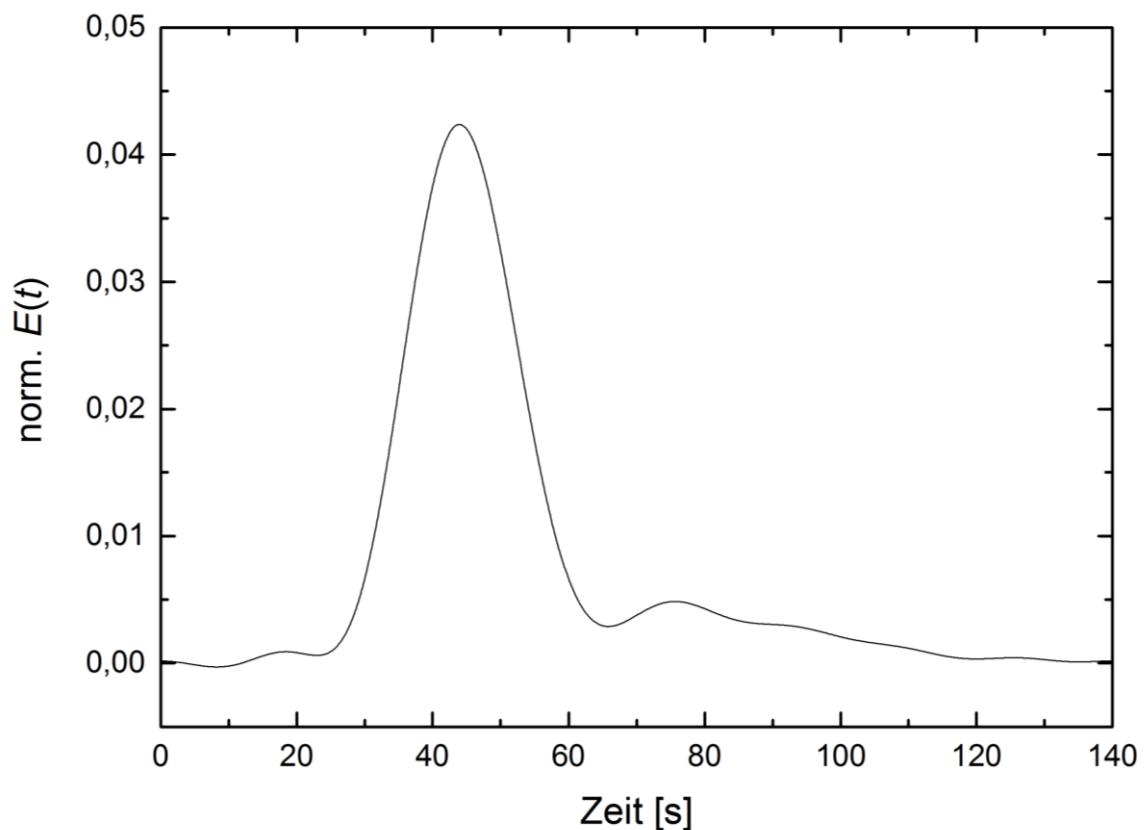


Abbildung 6.2: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 0.8 g/s bei einer Drehfrequenz von 0 Hz.

Die Dispergierpumpe weist bei 0 Hz, also wenn das Fluid nur mit Hilfe der Förderpumpen durch die Dispergierpumpen gefördert wird (s. Kap. 5) eine bis 65 Sekunden fast vollständig symmetrische Verweilzeitdichtekurve auf. Die Verzögerungszeit von etwa 25 Sekunden wird durch das hohe Volumen des Messsystems bedingt. Bei 0,8 g/s und einem Gesamtvolumen des Messsystems von 34 mL wird ein Maximum der (symmetrischen) Verweilzeitverteilung bei 43 s erwartet, was sich mit den Beobachtungen deckt. Im Pumpenkopf selber wird das Medium

nur durch den Tracer verdrängt. Ab 65 Sekunden zeigt ein Fluidanteil der Kaliumchlorid-Lösung relativ lange Verweilzeiten auf. Ein solches verzögertes Abklingen der $E(t)$ -Kurve, ein sogenanntes *Tailing* in der Verteilungskurve weist auf Totzonen im Strömungskanal des Pumpenkopfes hin.^[107, 123] Bei Totzonen handelt es sich um Gebiete im Strömungsapparat, welche weniger oder nicht durchströmt werden. In solchen Regionen sammeln sich Reaktionsstoffe an oder im Fall der Dispergierpumpe ruht das Fluid an dieser Stelle zu lange. Infolgedessen dauert es bis die gesamte *Tracer*-Menge bzw. die für die Dispergierung eingesetzten Mengen an Monomer und Emulgatorlösung die Pumpe wieder verlassen. Das Verweilzeitverhalten der nicht laufenden Pumpe (0 Hz) lässt sich bei kleinem Massenstrom mit einem idealen Strömungsrohr und laminarem Strömungsprofil noch beschreiben.

KNIESBURGES^[1] hat in seiner Arbeit an einer ähnlichen Mischpumpe Untersuchungen durchgeführt, bei der der Pumpenkopf durch eine Plexiglasskonstruktion ersetzt wurde, die es erlaubte das Mischverhalten im Pumpenkopf direkt zu beobachten. Dabei beobachtete er, dass sich mehrere Mischzonen ausbilden. In der Mitte des Peripheralrads, wo es an der Antriebswelle befestigt ist und dort ein baulich bedingt kleines Volumen ist, hat sich eine Zone mit anderer Mischcharakteristik gebildet. Diese Zone kann ein Totvolumen darstellen, das das beobachtete *Tailing* erklärt. Das ansonsten symmetrische Kurvenverhalten mit anschließendem *Tailing* ist im Fall der nicht drehenden Dispergierpumpe bei allen untersuchten Massendurchsätzen (0.6 – 1.4 g/s) vorhanden (s. Kap. 9.3, Abb. 9.4).

Wird die Pumpe aktiv mit Drehfrequenzen von 10 Hz bis 30 Hz betrieben, besitzt $E(t)$ bei allen betrachteten Massendurchsätzen (s. Kap. 9.3, Abb. 9.5 und 9.6) zwei deutliche Maxima innerhalb des Kurvenverlaufs wie in Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 exemplarisch gezeigt ist.

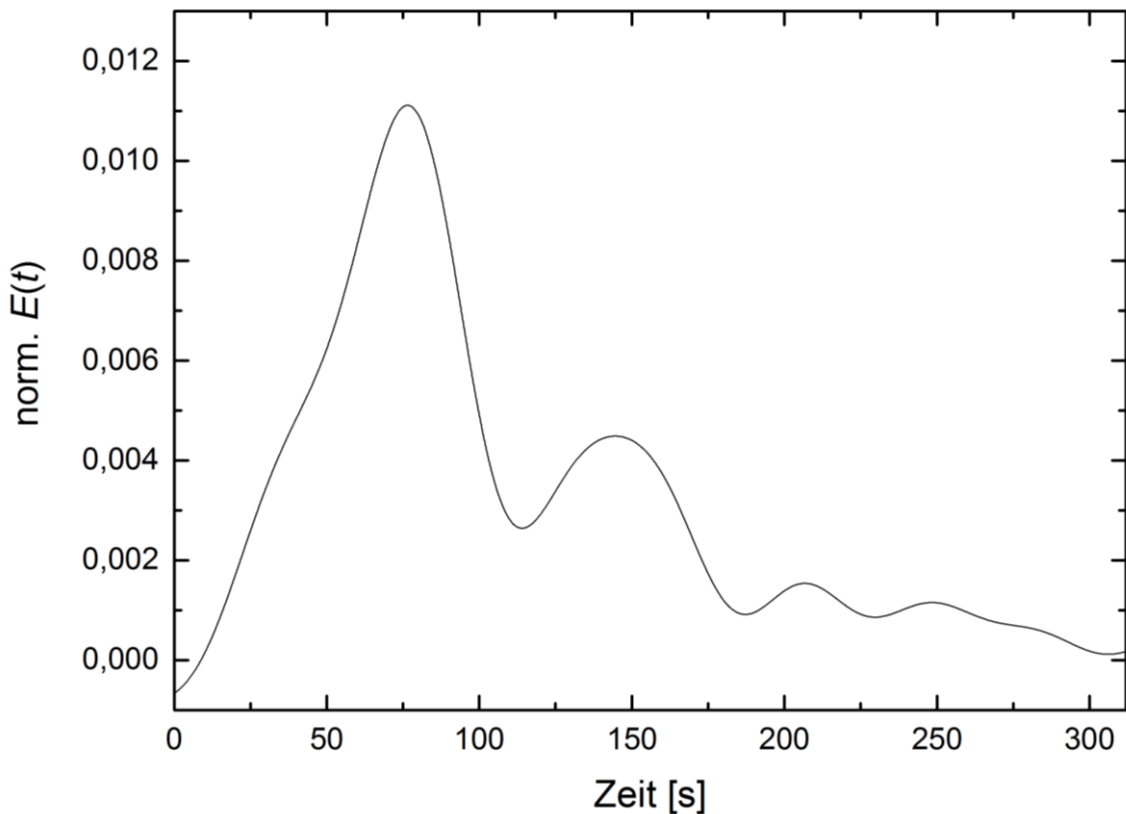


Abbildung 6.3: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s bei einer Drehfrequenz von 10 Hz mit Kurzschlussströmung und *Tailing*.

Verläufe mit dieser Form entstehen, wenn ein Anteil, hier der Hauptanteil der Kaliumchlorid-Lösung bzw. des eingesetzten Fluides eine sehr viel kürzere Verweilzeit als die restlichen Fluidanteile aufweist, also nach dem Eintritt in den Strömungsapparat schneller aus diesem wieder austritt und damit das erste Maximum formt. Dies wird als Kurzschlussströmung bezeichnet und wird durch solche Maxima wie in den Abbildungen 6.3 und 6.4 gezeigt, charakterisiert.^[107, 123] Ein weiterer Fluidanteil, der die zweitkürzeste Verweilzeit aufweist, formt somit das zweite Maximum. Volumenelemente eines Fluides gelangen auf einem bevorzugten Weg schnell zum Ausgang des Strömungsapparates bzw. hier der Pumpe. Die Vermutung liegt nahe, dass dieser Anteil des Fluides, der von der Kurzschlussströmung getragen wird, oberflächlich strömt und nicht von den Mischelementen, im Fall der Dispergierpumpe von den Schaufeln auf dem Laufrad im Strömungskanal des Pumpenkopfes, erfasst wird. KNIESBURGES^[1] beobachtete mit dem transparenten Pumpenkopf, dass abhängig von der Drehfrequenz Kavitation in unterschiedlichem Maße auftritt, sich also Blasen im Pumpenkopf bilden. Außerdem zeichnete er den Pfad von Luftbläschen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera auf und zeigte, dass an den

Zuläufen die Strömungen nicht ausschließlich mit dem Peripheralrad gehen und teilweise chaotische Fluidpfade zu sehen waren.

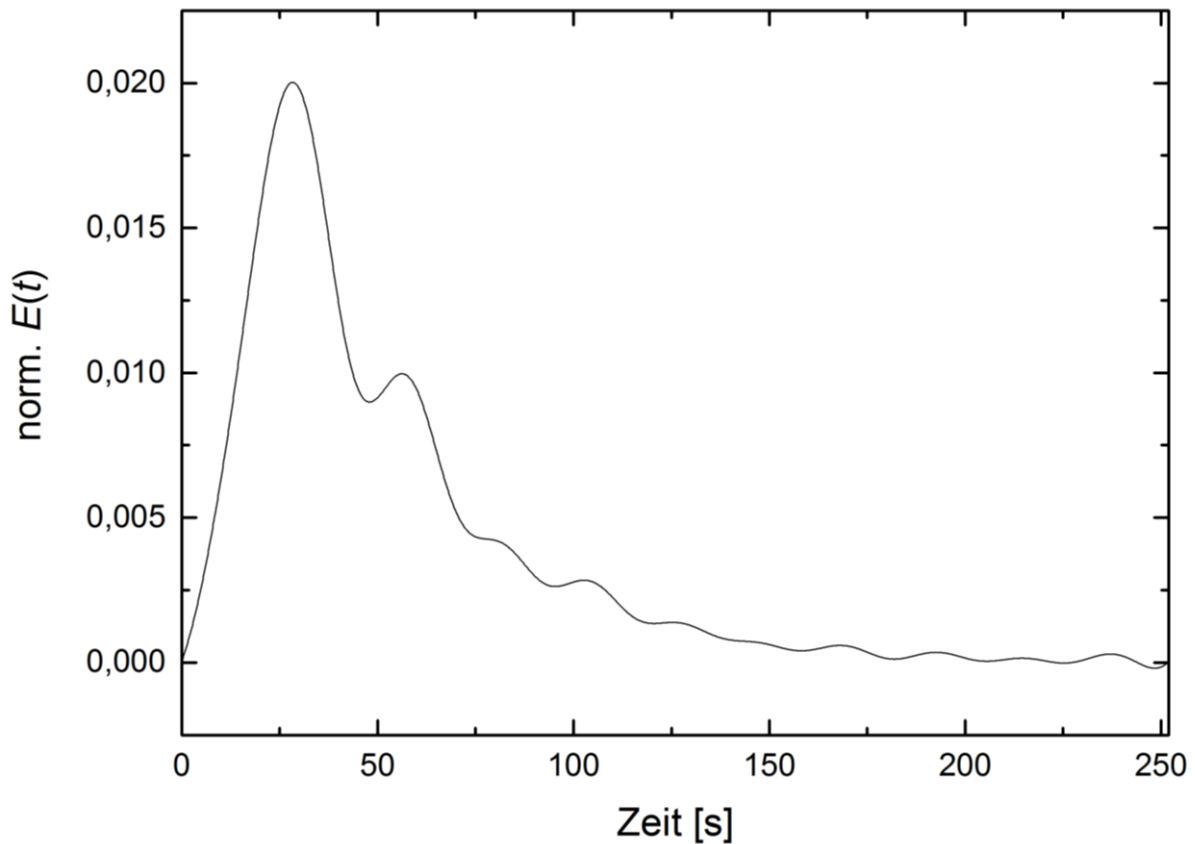


Abbildung 6.4: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 1.0 g/s bei einer Drehfrequenz von 30 Hz mit Kurzschlussströmung und *Tailing*.

Dadurch dass der Fluid-Anteil somit auch nicht den von den Schaufeln des Laufrades erzeugten Vermischungen unterliegt, befindet er sich in diesem Kanal auf dem schnellsten Weg durch den Strömungskanal im Pumpenkopf. Je nachdem welches Maximum – das erste oder das zweite – die größere Fläche aufweist, handelt es sich um einen großen oder kleinen Anteil des Fluides, der am stärksten der Kurzschlussströmung unterliegt. Bei der betrachteten Dispergierpumpe handelt es sich in allen untersuchten Fällen um einen großen Anteil des Fluides (s. Kap. 9.3, Abb. 9.5 - 9.6). Ein großer Teil des Fluides strömt somit auf dem kürzesten Weg aus der Pumpe wieder heraus.

Im Allgemeinen treten Kurzschlüsse und Totzonen gemeinsam auf. Die Totzonen sind in beiden exemplarisch gezeigten Abbildungen (Abb. 6.3 und 6.4) deutlich am verzögerten Abklingen der Kurve, dem *Tailing* zu erkennen. Das Fehlen der anfänglichen Verzögerungszeit lässt

vermuten, dass die turbulenten Strömungen in der Pumpe (im Gegensatz zu den Versuchen mit einer nicht drehenden Pumpe) einen Einfluss auf das Strömungsverhalten in den Zuleitungen zur und von der Pumpe haben. Weitere Studien können das Strömungsverhalten in den Zuleitungen abhängig von der Drehgeschwindigkeit der Peripheralradpumpe aufzeigen. Wenn das gesamte Messsystem durch einen idealen Rohreaktor mit nachgeschaltetem idealen kontinuierlichen Rührkessel modelliert wird, können die Ergebnisse nicht erklärt werden. Die Modellierung ist auf das Verhalten der Peripheralradpumpe nicht ohne weiteres anwendbar.

Bei maximalem Betrieb der Anlage mit einem Massendurchsatz von 1.4 g/s und einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 50 Hz sind im Strömungsverlauf keine ausgeprägten zweiten Maxima mehr vorhanden, jedoch noch deutliche Totzonen (Abb. 6.5). Dies ist bei allen untersuchten Massendurchsätzen (0.6 - 1.4 g/s) bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 50 Hz der Fall (s. Kap. 9.3, Abb. 9.7). KNIESBURGES^[1] beobachtete, dass sich unterschiedliche Mischzonen ausbilden und unterschiedlich starke Bläschenbildung auftritt. Die in dieser Arbeit gemachten Messungen zeigen, dass diese unterschiedlichen Mischzonen das Verweilzeitverhalten deutlich ändern. Dabei haben sowohl der Massendurchsatz als auch die Drehfrequenz der Pumpe einen deutlichen Einfluss.

Bei einem Pumpenkopfvolumen von 13 mL und einem Massenstrom von 1 g/s wird der Inhalt des Pumpenkopfs nur etwa alle 13 Sekunden erneuert (angenommene Dichte 1 g/mL). Im Vergleich dazu führt das Peripheralrad pro Sekunde bis zu 50 Umdrehungen (3000 min^{-1}) aus.

Durch die (maximale) Drehfrequenz des Laufrades werden stärkere bzw. schnellere Strömungen und damit auch Vermischungen bzw. Turbulenzen durch die Schaufeln auf dem Laufrad erzeugt, wodurch es nicht mehr zu Kurzschlüssen und der damit einhergehenden Bildung von Strömungskanälen kommt. Der große Fluidanteil, der bei Drehfrequenzen der Dispergierpumpe von 10 Hz und 30 Hz auf diesem kürzesten Kanalweg zum Ausgang des Strömungskanals gelangt, besteht bei einer Drehfrequenz von 50 Hz nicht mehr besonders stark. Durch die vermehrte turbulente Vermischung weist $E(t)$ auch hier ein langsames Abklingen der Kurve auf. Bei kleineren Drehfrequenzen gibt es somit mehrere Strömungswege und bei hohen Drehzahlen nur noch jeweils einen.

Insgesamt wird das Verweilzeitverhalten bei laufendem Peripheralrad deutlich von Kurzschlüssen und Totzonen dominiert.

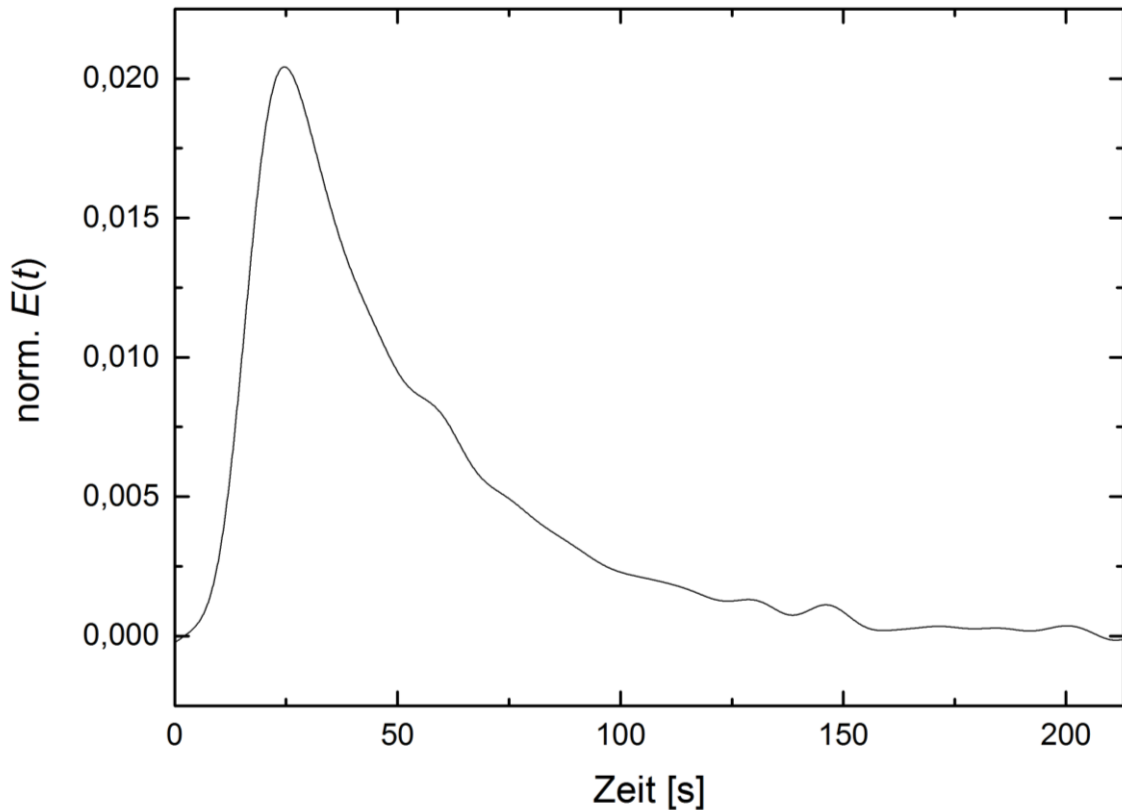


Abbildung 6.5: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 1.4 g/s bei einer Drehfrequenz von 50 Hz mit *Tailing* durch langsamen Austausch in der Totzone.

Durch Multiplizieren des jeweils bestimmten $E(t)$ mit der Zeit und anschließendem Integrieren dieses Produktes wird über die so ermittelte Größe der Fläche die mittlere Verweilzeit τ jeder durchgeführten Messung berechnet. Die so bestimmten mittleren Verweilzeiten sind in Tabelle 6.1 als arithmetischer Mittelwert der jeweiligen Dreifachmessung für jede Einstellung mit der Standardabweichung vom Mittelwert zum jeweiligen Massendurchsatz und zur jeweiligen Drehfrequenz der Dispergierpumpe und der theoretischen hydrodynamischen Verweilzeit zum jeweiligen Massendurchsatz aufgeführt, welche nach Gleichung 6.1 berechnet wird.

$$\tau_{theo} = \frac{V_P}{\dot{V}} \quad (6.1)$$

Das Volumen des Strömungs- bzw. Dispergierraumes im Pumpenkopfs beträgt etwa 13 mL. Gemessen wird als V_P jedoch das Volumen des Gesamtmesssystems von (berechnet) 34 mL. Der Massendurchsatz \dot{V} entspricht jeweils den Massendurchsätzen der Förderpumpen (0.6 g/s,

0.8 g/s, 1.0 g/s und 1.4 g/s). Die einzelnen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (10 Hz, 30 Hz und 50 Hz) werden für die Berechnung der theoretischen hydrodynamischen Verweilzeiten nicht berücksichtigt, da sie keinen Einfluss auf die hydrodynamische Verweilzeit haben. Wird die gemessene Verweilzeit mit der Förderrate verrechnet, kann das Gesamtvolumen des Messsystems inklusive Pumpenvolumen zu etwa 45 bis 50 mL berechnet werden. Dies ist gemessen an der bestimmten Standardabweichung (1σ) signifikant höher als das berechnete Gesamtvolumen von 34 mL.

Tabelle 6.1: Theoretische Verweilzeit τ_{theo} bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} und die tatsächlich gemessenen mittleren Verweilzeiten τ (Gesamtsystem) in der Dispergierpumpe bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} und den einzelnen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe.

\dot{V} [g/s]	τ_{theo} [s] (Pumpe / Gesamt) *	τ [s]			
		0 Hz	10 Hz	30 Hz	50 Hz
0.6	22 / 57	78 ± 0.1	104 ± 2.7	83 ± 5.1	79 ± 2.6
0.8	16 / 43	59 ± 5.7	66 ± 2.1	65 ± 1.5	59 ± 2.6
1.0	13 / 34	46 ± 2.8	50 ± 0.8	49 ± 0.6	43 ± 0.3
1.4	9.3 / 24	32 ± 1.2	47 ± 0.5	35 ± 1.5	35 ± 2.2

* Erste Zahl für τ_{theo} : Verweilzeit in Sekunden nur im Pumpenkopf (13 mL)

Zweite Zahl für τ_{theo} : Verweilzeit im Gesamtmesssystem (34 mL)

Zur weiteren Veranschaulichung sind die jeweiligen Mittelwerte der mittleren Verweilzeiten aus allen Dreifachmessungen mit ihren jeweiligen Standardabweichungen und die theoretischen hydrodynamische Verweilzeiten in Abbildung 6.6 gegen den Massendurchsatz der Förderpumpen aufgetragen.

Sowohl die mittlere Verweilzeit τ als auch die theoretische hydrodynamische Verweilzeit τ_{theo} nehmen mit zunehmendem Massendurchsatz nichtlinear ab (Verweilzeit proportional zu reziprokem Massendurchsatz). Dabei sind die gemessenen Verweilzeiten τ höher als die berechneten τ_{theo} . Dadurch wird die Interpretation der Verweilzeitkurven erschwert. Zu berücksichtigen ist, dass der innere Aufbau der Leitfähigkeitselektrode nicht genau bekannt war und das tatsächliche Volumen daher eventuell größer war als in die Berechnungen berücksichtigt. Die Berechnung des Volumens bezieht sich die ursprünglich gemachten Messungen der Größe der Zelle.

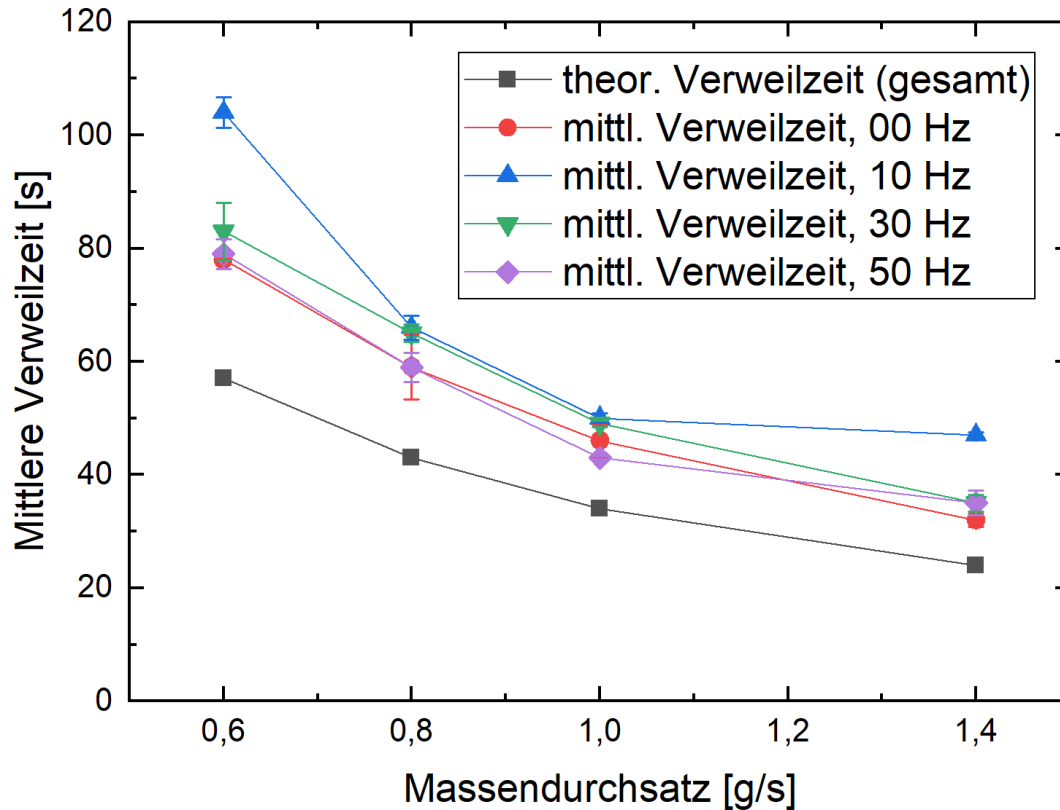


Abbildung 6.6: Mittlere Verweilzeiten τ nebst Messfehler (1σ) sowie die theoretische hydrodynamische Verweilzeit τ_{theo} gegen den Massendurchsatz. Die mittleren Verweilzeiten entsprechen den arithmetischen Mittelwerten aus den Dreifachmessungen, der Fehler den jeweiligen Standardabweichungen. Die Berechnung der theoretischen Verweilzeit erfolgte nach Gleichung 6.1.

Im Bereich einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 10 Hz weicht die mittlere Verweilzeit von der mittleren Verweilzeit bei den übrigen Drehfrequenzen (0 Hz, 30 Hz und 50 Hz) bei jeweils dem minimalen (0.6 g/s) und dem maximalen Massendurchsatz (1.4 g/s) ab (s. Tab. 6.1 sowie Abb. 6.6). In beiden Fällen ist die mittlere Verweilzeit hier im Vergleich zu den restlichen untersuchten Drehfrequenzen länger. Es ist somit anzunehmen, dass bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 10 Hz ein Strömungsregime im Pumpenkopf vorliegt, bei dem der Massendurchsatz einen höheren Einfluss auf das Verweilzeitverhalten hat. Bei einer Drehfrequenz von 0 Hz, also keinem aktiven Betrieb der Dispergierpumpe, existiert dieser Effekt nicht. Die Pumpe selbst ruht, so dass sie keinen aktiven Einfluss auf die Strömung im Pumpenkopf hat bis auf den, dass der Pumpenkopf als ein statischer Mischer betrachtet werden kann. Mit steigenden Drehfrequenzen (30 Hz, 50 Hz) verschwindet dieser Effekt durch die entgegengerichtete Eigenbewegung des Dispergierpumpenkopfes. Der beobachtete Effekt könnte in weiteren

Untersuchungen mit einem transparenten Pumpenkopf (siehe KNIESBURGES^[1]) näher untersucht werden.

Um die Strömungsdynamik der Dispergierpumpe zu untersuchen, können die Reynolds (Re)- und die Dean (De)-Zahl herangezogen werden. Die dimensionslose Re -Zahl beschreibt das Strömungsverhalten in einem geraden Rohr, die dimensionslose De -Zahl das Strömungsverhalten in gekrümmten Rohren. Bei laufendem Peripheralrad wird davon ausgegangen, dass alle $Dean$ -artigen Verwirbelungen durch den Mischeffekt des Peripheralrads zerstört werden. Sie wurden daher für den Pumpenkopf nicht näher betrachtet.

Die Berechnung der Re -Zahl erfolgt nach Gleichung 6.2. Für die Strömungsgeschwindigkeit u wurden zunächst die einzelnen Massendurchsätze mithilfe der Dichte des Fluides und der Querschnittsfläche des Strömungsrohres in eine Geschwindigkeit überführt. Es wurde die Dichte ($\rho = 998.2 \text{ kg/m}^3$) und die dynamische Viskosität ($\eta = 1.002 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$, in SI-Einheiten) von Wasser bei 20 °C verwendet.

$$Re = \frac{u \rho d_p}{\eta} \quad (6.2)$$

Zur Berechnung der Re -Zahl wurde der Pumpenkopf, der ein quadratischen Querschnitt (Kantenlänge 10,05 mm) hat und in dem die Zahnräder des Peripheralrades liegen als ein kreisrundes Rohr mit einem Durchmesser d_p von 10 mm modelliert. Dabei ist die Länge l des Rohres der ungefähren Länge des (gekrümmten) Strömungskanals im Pumpenkopf, der einem Ring mit einem Durchmesser von 50 mm entspricht. Der Strömungskanal in der Pumpe ist ein Ring, dessen äußerer Durchmesser 60 mm und dessen innerer Durchmesser 40 mm beträgt. Der Querschnitt des Rings ist wie oben beschrieben quadratisch (Kantenlänge 10,05 mm). Der Einfluss des Peripheralrads auf die Geometrie wird vernachlässigt. Das Volumen des modellierten Rohres entspricht mit 12,3 mL ungefähr dem Volumen des Strömungskanals (abzüglich Peripheralrad) vom 13 mL. Die Länge l ergibt sich zu 0,157 m. Die nicht ganz rohrförmige Geometrie des Pumpenkopfs wurde für die Berechnung von Re vernachlässigt.

Die Berechnung der Re -Zahl bezieht sich auch auf die Strömungsgeschwindigkeit u . Hierfür wurde im Falle des nicht laufenden Peripheralrads (0 Hz) die Strömungsgeschwindigkeit nur auf Basis des Massenstroms berechnet. Im Falle des laufenden Peripheralrades wurde die Strömungsgeschwindigkeit nur anhand der Tangentialgeschwindigkeit der Zähne berechnet, die die

Länge l mit ihrer jeweiligen Frequenz zurücklegen. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit anhand des Massenstroms ist in diesen Fällen klein und wurde vernachlässigt.

Die berechneten Re -Zahlen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Nach Gleichung 6.2 berechnete Re -Zahlen bei den einzelnen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe bzw. den Strömungsgeschwindigkeiten u in Abhängigkeit der Drehfrequenzen der Dispergierpumpe.

Massendurchsatz [g/s]	Drehfrequenz [Hz]	Strömungsgeschwindigkeit u [m/s]	Re -Zahl
0,6	00	0.0077	76
0.8	00	0.010	100
1.0	00	0.013	130
1.4	00	0.018	180
Dosiergeschwindigkeit vernachlässigbar	10	1.6	16000
	30	4.7	47000
	50	7.9	78000

Ab einer kritischen Re -Zahl von $Re_{krit} \geq 2320$ wird von einem Übergangsbereich, in dem sich Turbulenzen aufbauen, im Strömungsverhalten in einem Strömungsrohr ausgegangen. Die ermittelten Re -Zahlen liegen für jeden untersuchten Massendurchsatz ohne laufendes Peripheralrad (0 Hz) mit maximal 180 deutlich unter diesem Wert, somit liegt stets ein laminares Strömungsverhalten.

Die Re -Zahlen liegen bei allen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (laufendes Peripheralrad) mit mindestens 160000 sehr weit über den kritischen Grenzwerten von 2320. Es herrscht somit eine turbulente Strömungsdynamik innerhalb der Dispergierpumpe. Es wird nicht davon ausgegangen, dass sich bei diesen Strömungsbedingungen strukturierte *Dean*-artige Wirbel bilden können. Das Strömungsprofil der Dispergierpumpe wird überwiegend von der Drehfrequenz der Dispergierpumpe und damit von den die Turbulenzen erzeugenden Schaufeln auf dem Lauf- rad selbst bestimmt. Der Zulaufstrom der Förderpumpen ist bei den untersuchten Massendurchsatz für die Strömungsdynamik der Dispergierpumpe vernachlässigbar.

Bei der Modellierung wurde ein kreisrundes gerades Rohr angenommen und der Einfluss des Peripheralrades auf die Geometrie vernachlässigt. Die berechneten Werte liegen je nach Fall

deutlich unter oder deutlich über der kritischen Re -Zahl, sodass davon ausgegangen wird, dass die Vereinfachungen keinen großen Einfluss auf die Bewertung der Ergebnisse haben.

Zur Untersuchung der Rückvermischung in der Dispergierpumpe, wird die Bodenstein (Bo)-Zahl herangezogen. Diese ist ebenfalls eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis von Konvektions- zu Dispersionsstrom. Nach Gleichung 6.5 kann die Bo -Zahl aus der dimensionslosen Verweilzeitdichtefunktion $E(\theta)$ errechnet werden. Der Wert θ beschreibt die dimensionslose Abszisse, die als Zeitachse t durch Dividieren durch die mittlere Verweilzeit τ erhalten wird (Gl. 6.6).

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi\theta}} e^{-\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}} \quad (6.5)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (6.6)$$

Die Rückvermischung wird in einem System mit zunehmender Bo -Zahl als geringer angesehen.^[105] Im Grenzfall einer unendlich hohen Bo -Zahl kommt es zu keiner Rückvermischung. Zur Vereinfachung darf dieser Grenzfall ab einer Bo -Zahl > 100 angenommen werden. Für den Grenzfall von $Bo = 0$ herrscht in einem Strömungsapparat totale Rückvermischung. Tabelle 6.4 listet die ermittelten Bo -Zahlen als arithmetischen Mittelwert der jeweiligen Dreifachmessung für jede Einstellung mit der Standardabweichung vom Mittelwert zum jeweiligen Massendurchsatz und zur jeweiligen Drehfrequenz. Für die mittleren Verweilzeiten τ wurden die jeweiligen experimentell bestimmten Werte für die Berechnungen verwendet.

Wird die Dispergierpumpe nicht aktiv betrieben (0 Hz), nehmen die Bo -Zahlen Werte von 12 bis 24 an. Bei aktivem Betrieb der Dispergierpumpe (10 – 50 Hz) liegen die Bo -Zahlen für alle betrachteten Massendurchsätze (0.6 – 1.4 g/s) bei Werten von unter 5 ohne eindeutige Tendenzen. Die Rückvermischung ist somit ein dominierender Prozess im Strömungskanal. Die Rückvermischung ist ohne laufendes Peripheralrad deutlich kleiner (höhere Bodensteinzahl, ungefähr Faktor 5). Dies ist durch das laminare Strömungsprofil (siehe Re -Zahlen ≤ 180) zurückzuführen. Bei laufendem Peripheralrad ist die Rückvermischung deutlich ausgeprägter. Aufgrund der uneinheitlichen Strömungszustände im Kreislaufbetrieb der Dispergierpumpe

(Kurzschlussströmungen, Totzonen, s.o.) handelt es sich dabei um ein erwartetes Ergebnis und deckt sich mit den Ergebnissen aus der Betrachtung der Re -Zahlen.

Tabelle 6.4: Nach Gleichung 6.5 berechnete Bo -Zahlen bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} und den einzelnen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe.

\dot{V} [g/s]	Bodenstein-Zahl			
	00 Hz	10 Hz	30 Hz	50 Hz
0.6	18 ± 1.2	4.9 ± 0.9	4.0 ± 0.3	3.3 ± 0.1
0.8	24 ± 5.9	3.8 ± 0.3	4.8 ± 0.8	3.2 ± 0.1
1.0	18 ± 3.0	3.6 ± 0.2	4.4 ± 0.7	2.9 ± 0.1
1.4	12 ± 3.7	5.0 ± 0.4	2.7 ± 0.6	2.9 ± 0.2

Bei der Betrachtung der Bodensteinzahl wird von einer Pfropfenströmung in einem gerade Rohr ausgegangen. Da diese Modellierung nur eingeschränkt auf das betrachtete System angewendet werden kann, sind keine tiefer gehenden Aussagen möglich.

6.2 Einfluss der Dispergierpumpe auf die Erstellung von Emulsionen

Bei der Emulsionspolymerisation spielt der Stofftransport zwischen der flüssigen und organischen Phase eine große Rolle. Bei Emulsionscopolymerisation kommt der Stofftransport zwischen verschiedenen Monomertröpfchen untereinander als Einfluss hinzu. Es wurde vermutet, dass die Drehfrequenz der Dispergierpumpe durch die eingetragenen Scherkräfte einen genügend großen Einfluss auf die Teilchengröße hat und anhand der Drehfrequenz unterschiedliche Tropfengrößen eingestellt werden können.

Hierzu soll anhand von Versuchsreihen ein Modell erstellt werden, das anhand der Drehfrequenz ermöglicht, bei ausgewählten Rezepturen verschiedene Tropfengrößen einzustellen und auch bei verschiedenen Rezepturen jeweils die gleiche Teilchengröße einzustellen.

Für diese Untersuchung wurde zunächst mit nur einer Dispergierpumpe gearbeitet. In dieser wurde eine Mischung der beiden Monomere Styrol und n -Butylacrylat (BA) mit der Emulgatorlösung dispergiert. Es wurde mit der Software *Design Expert* ein statistischer Versuchsplan aufgestellt. Dieser bestand aus 19 Versuchen. Der Versuchsraum wurde möglichst weit

definiert mit den Einflussgrößen Monomergehalt als Massenanteil in Prozent (10 % – 50 %), Emulgatorgehalt als Massenanteil in Prozent auf das Monomer bezogen (2 % – 10 %), Drehfrequenz der Dispergierpumpe (5 Hz – 50 Hz) und Anteil von Styrol im Styrol/BA-Mischverhältnis (20 % – 80 %), um zunächst zu analysieren was sich an Emulsionen mit der Dispergierpumpe herstellen lässt. Es wurden drei *Center-Point*-Versuche im Versuchsplan integriert. Die in der Dispergierpumpe aus der Monomer- und Emulgatorlösung erzeugten Emulsionen wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) vermessen. Die einzelnen Versuche sind mit ihren jeweiligen Einstellungen und gemessenen Emulsionstropfengrößen im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.3) tabellarisch aufgelistet. Eine große Anzahl an hergestellten Emulsionen war zum Vermessen mittels DLS nicht ausreichend stabil. Es fand teilweise sofort nach der Probennahme oder innerhalb von Sekunden eine Phasenseparation statt, so dass keine Messungen durchgeführt wurden. Somit konnte der aufgestellte Versuchsraum nicht vollständig ausgewertet werden. Ein Ergebnis jedoch ist, dass das Mischungsverhältnis von Styrol zu BA für die durchschnittliche Tropfengröße nicht relevant ist.

Eine partielle Auswertung des Versuchsplans diente der Erstellung eines Folgeplans mit einem eingegrenzten Versuchsraum (s. Tab. 6.5) innerhalb dessen stabile Emulsionen erhalten wurden. Der Versuchsraum hatte eine kubische Gestalt und sollte die Einflussgrößen Monomer als Massenanteil in Prozent, Emulgator als Massenanteil in Prozent bezogen auf das Monomer sowie die Drehfrequenz in Hz enthalten. Die Zielgröße ist die durchschnittlich mittels DLS ermittelten Tropfendurchmesser. Da das Verhältnisses von Styrol zu BA als Einflussgröße eliminiert werden konnte, wurde ein Mischungsverhältnis von 50:50 von Styrol zu BA festgelegt. Die Versuchsreihe umfasste 30 Versuche. Die neu gewählten Grenzen der untersuchten Einflussgrößen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Untersuchte Grenzen in der zweiten Versuchsreihe bezüglich des Einflusses der Dispergierpumpe auf die Emulsionstropfengröße. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil.

Einflussfaktor	Grenzen
Monomergehalt [%]	25 – 50
Emulgatorgehalt [%]	2 – 15
Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	20 – 50

Der Emulgatorgehalt wurde im Vergleich zum ersten Versuchsplan auf einen Massenanteil von bis zu 15 % bezogen auf den Monomergehalt erhöht. Bei dem Monomeranteil bezogen auf die Gesamtmasse wurde die Untergrenze des Massenanteils der Monomermischung auf 25 % angehoben. Geringe Drehfrequenzen der Dispergierpumpe von weniger als 20 Hz wurden innerhalb des neuen Versuchsraumes nicht berücksichtigt, da bei diesen Frequenzen unstabile Emulsionen erhalten wurden. Alle Anpassungen der neu gewählten Grenzen im Versuchsplan sollen die ausreichend hohe Stabilität der Emulsionen sichern, damit diese nach der Probennahme hinsichtlich ihrer Tropfengröße vermessen werden können, ohne dass es zu einer Phasenseparation der Monomer- und der Wasserphase kommt.

Eine vollständige Auflistung der einzelnen Versuche mit den Ergebnissen der Zielgröße ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.4) tabellarisch aufgeführt. Die genommenen Proben wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 mittels DLS vermessen. Die gemessenen Tropfengrößen variieren zwischen 300 nm und 2000 nm und sind für jeden Versuch ebenfalls im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.4) aufgeführt. Die Auswertung des Versuchsplans erfolgte mit *Design Expert*. Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte wurde ein Modell mit sehr guter Anpassungsgenauigkeit ($R^2_{\text{adj}} = 0.9413$) erhalten. Die Zielgröße Emulsionstropfengröße wurde nicht transformiert. Die vollständige Beschreibung des Modells mit allen relevanten p-Werten und VIF-Werten der einzelnen Einflussgrößen, den Lack of fit-Werten und der einzelnen R^2 -Werten sowie den tatsächlichen und codierten Faktoren des Modells, welches bei der Auswertung der Versuchsreihe erhalten wurde, ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.5) ausführlich aufgeführt.

Die Güte des Systems wurde über das Abgleichen der gemessenen und der vom Modell vorhergesagten Zielgrößen ermitteln (s. Kap. 4.5). Dabei gilt, dass mit zunehmender Güte des Modells die Messwerte immer stärker den vorhergesagten entsprechen. Ist die Systemgüte ausreichend hoch, so können Zielgrößen in Abhängigkeit von den gegebenen Grenzen interpoliert werden. In Abbildung 6.7 ist eine Auftragung der ermittelten gegen die vorhergesagten Daten gezeigt.

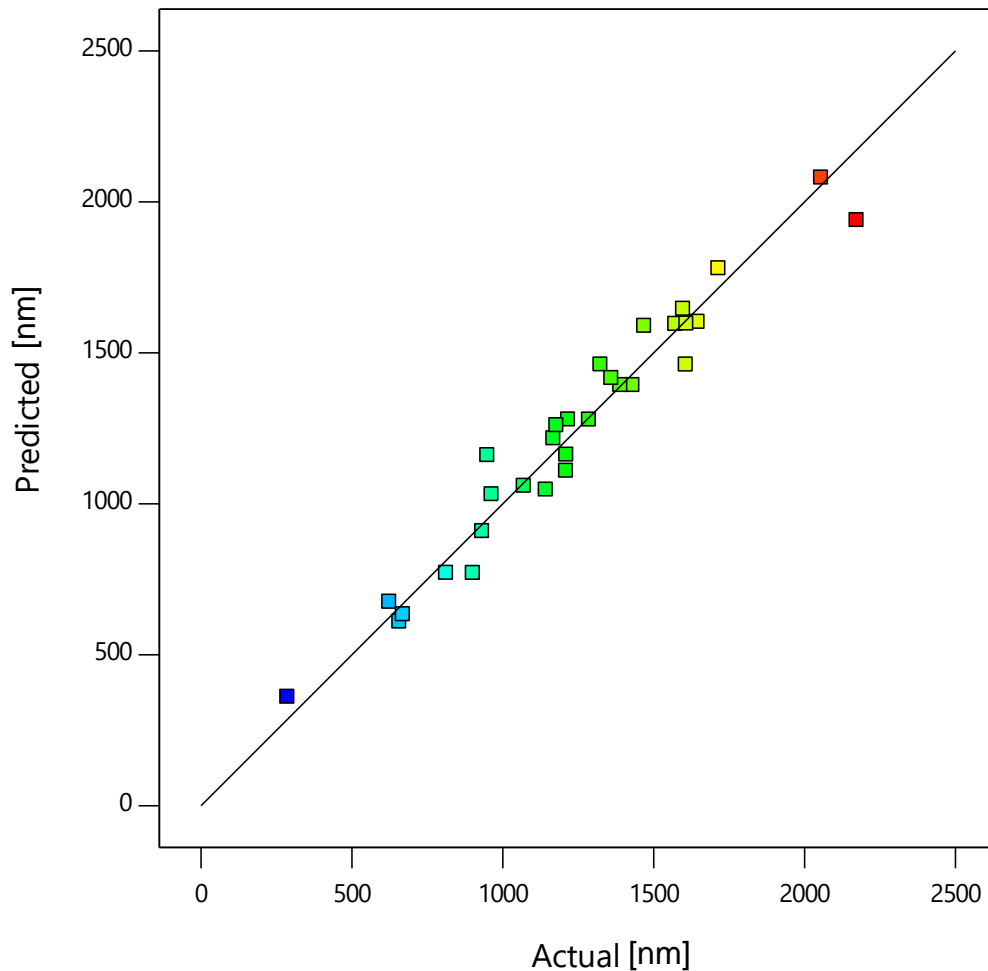


Abbildung 6.7: Auftragung von vorhergesagten (*predicted*) und experimentell (*actual*) ermittelten durchschnittlichen Tropfengröße (nm). Mit zunehmender Güte des Modells nimmt die Streuung um die eingezeichnete Isolinie der Tropfendurchmesser ab.

Im untersuchten Versuchsraum liegt nur eine geringe Streuung um die Isolinie vor. Einzig bei 1000 nm und 2000 nm weichen die erwarteten Werte (*predicted*) von den experimentell ermittelten (*actual*) Werten signifikant ab. Auf Grund einer hohen Dichte an Messwerten in dem Größenbereich um 1000 nm und mit der Annahme eines Ausreißers im Größenbereich von 2000 nm, da nicht mit Bestimmtheit davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei den 2000 nm um einen statistischen Fehler handelt, kann der resultierende Modellfehler als minimal und somit die Aussagekraft des Modells als gegeben angesehen werden.

Im nächsten Schritt wurde das erhaltene Modell betrachtet und welche korrelierenden Einflussgrößen und deren Wirkung auf die durchschnittliche Tropfengröße der Emulsion wirken. Mitunter mit großem Augenmerk darauf, ob die Dispergierpumpe ein Einflussfaktor auf die Tropfengröße der Emulsion ist. In Abbildung 6.8 ist der durchschnittliche Tropfendurchmesser der

Emulsion gegen den Emulgatoranteil bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 20 Hz und unterschiedlichen Monomeranteilen (25 % – 50 %) aufgetragen. Dabei bezieht sich der Emulgatoranteil in Prozent auf den Massenanteil Monomer und letzterer auf die Gesamtmasse jeweils in Prozent.

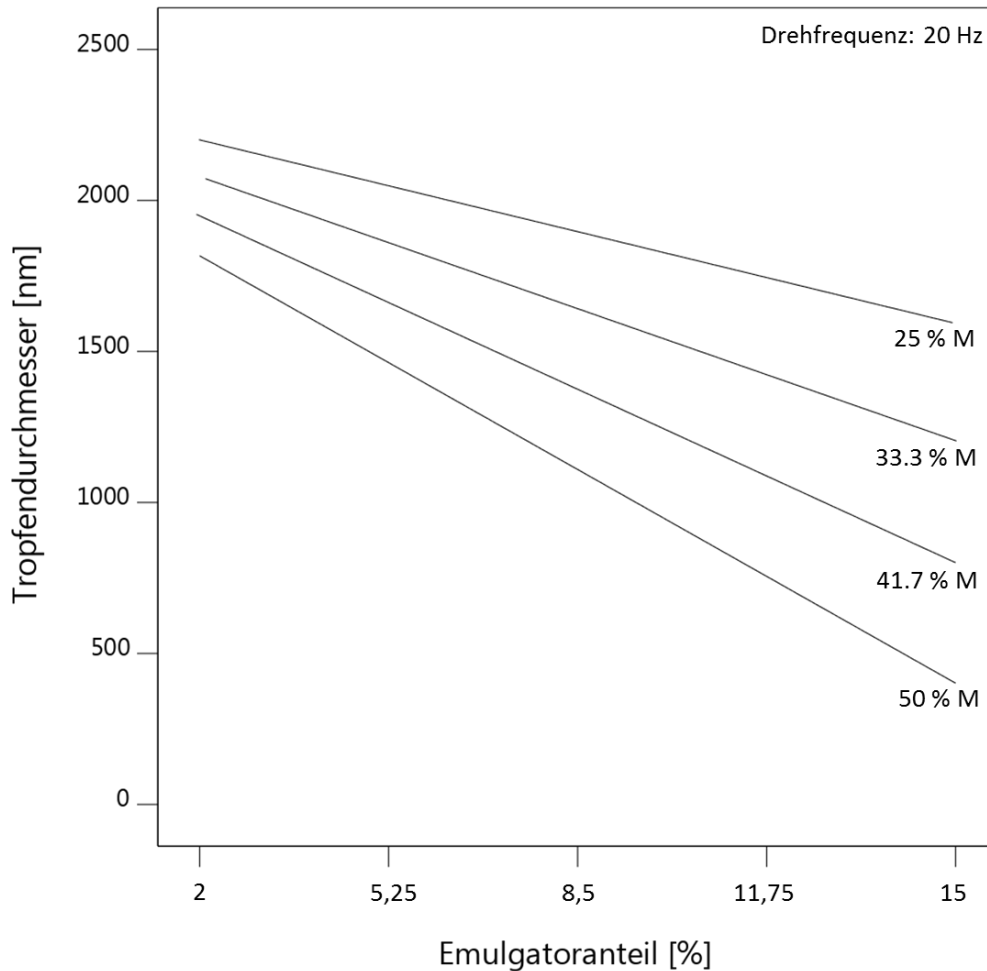


Abbildung 6.8: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser (nm) gegen den Emulgatoranteil (% , bezogen aufs Monomer) bei einer Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 20 Hz und unterschiedlichem Massenanteil Monomer in Prozent (% M).

Bei einer Einstellung der Drehfrequenz von 20 Hz für die Dispergierpumpe nimmt mit zunehmendem Emulgatoranteil die durchschnittliche Tropfengröße der Emulsion stark ab. Das Ausmaß dieser Abhängigkeit ist stark von dem eingesetzten Monomeranteil abhängig. Je höher der Monomeranteil gewählt wird, desto kleiner werden die Tropfen durchschnittlich in der hergestellten Emulsion.

Die minimale Tropfengröße in der Emulsion wird unter anderem durch die für das gesamte Monomer zur Verfügung stehenden Emulgatormenge begrenzt. Mit abnehmendem Tropfenvolumen nimmt die Tropfenoberfläche im Vergleich zu größeren Tropfenvolumina weniger stark ab. Dies führt dazu, dass zur Stabilisation kleiner Tropfenvolumina im Vergleich zu großen Tropfenvolumina eine größere Anzahl an Emulgatormolekülen nötig ist. Da der Emulgatorgehalt als Massenbruch auf den Monomeranteil bezogen ist und dieser als Massenbruch auf die Gesamtmasse bezogen wird steht bei hohem Monomeranteil weniger Wasser zur Verfügung, sodass die Emulgatorkonzentration bei hohem Monomeranteil deutlich höher als bei niedrigerem Monomeranteil. Die zeigt sich in Abbildung 6.8 dadurch, dass die Steigung der Graphen bei höherem Massenanteil Monomer höher ist, das System also empfindlicher auf den Emulgatorgehalt reagiert, wenn der Monomeranteil höher ist.

In Abbildung 6.9 sind die gleichen Parameter wie in Abbildung 6.8 zusätzlich in Abhängigkeit von unterschiedlichen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (30 Hz – 50 Hz) aufgeführt. Die beobachteten Tendenzen zu den bereits in Abbildung 6.8 diskutierten (bei 20 Hz Drehfrequenz) bei steigendem Emulgator- bzw. Monomeranteil sind für alle untersuchten Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (20 Hz – 50 Hz) identisch. Auffällig ist, dass die Stärke des Einflusses des Emulgatoranteils bezüglich der Tropfengröße der hergestellten Emulsionen zu hoher Drehfrequenz der Dispergierpumpe hin abnimmt. Des Weiteren verschieben sich die Geraden bei steigender Drehfrequenz der Dispergierpumpe zu insgesamt niedrigeren durchschnittlichen Tropfengrößen. Mit steigender Drehfrequenz der Dispergierpumpe weichen die Werte der Tropfengröße bei geringem Emulgatoranteil unabhängig vom Monomeranteil immer weniger voneinander ab. Bei einer Drehfrequenz von 50 Hz und wenig Monomeranteil ist die Teilchengröße sogar unabhängig vom Emulgatorgehalt. In diesem Bereich ist der Einfluss des Monomergehaltes größer als der Einfluss der Drehfrequenz. Die Anfangswerte bei einem Emulgatorgehalt von 2 % bezogen auf die Masse des Monomers liegen bei hohen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe in einem niedrigeren Größenbereich der Tropfendurchmesser (1000 nm – 1200 nm) als bei geringeren Drehfrequenzen der Dispergierpumpe (1500 nm – 2000 nm). Eine Standardabweichung von 14 % bezüglich der Tropfengrößen in diesem Bereich spricht jedoch dagegen diesen Zusammenhang als kausal zu betrachten.

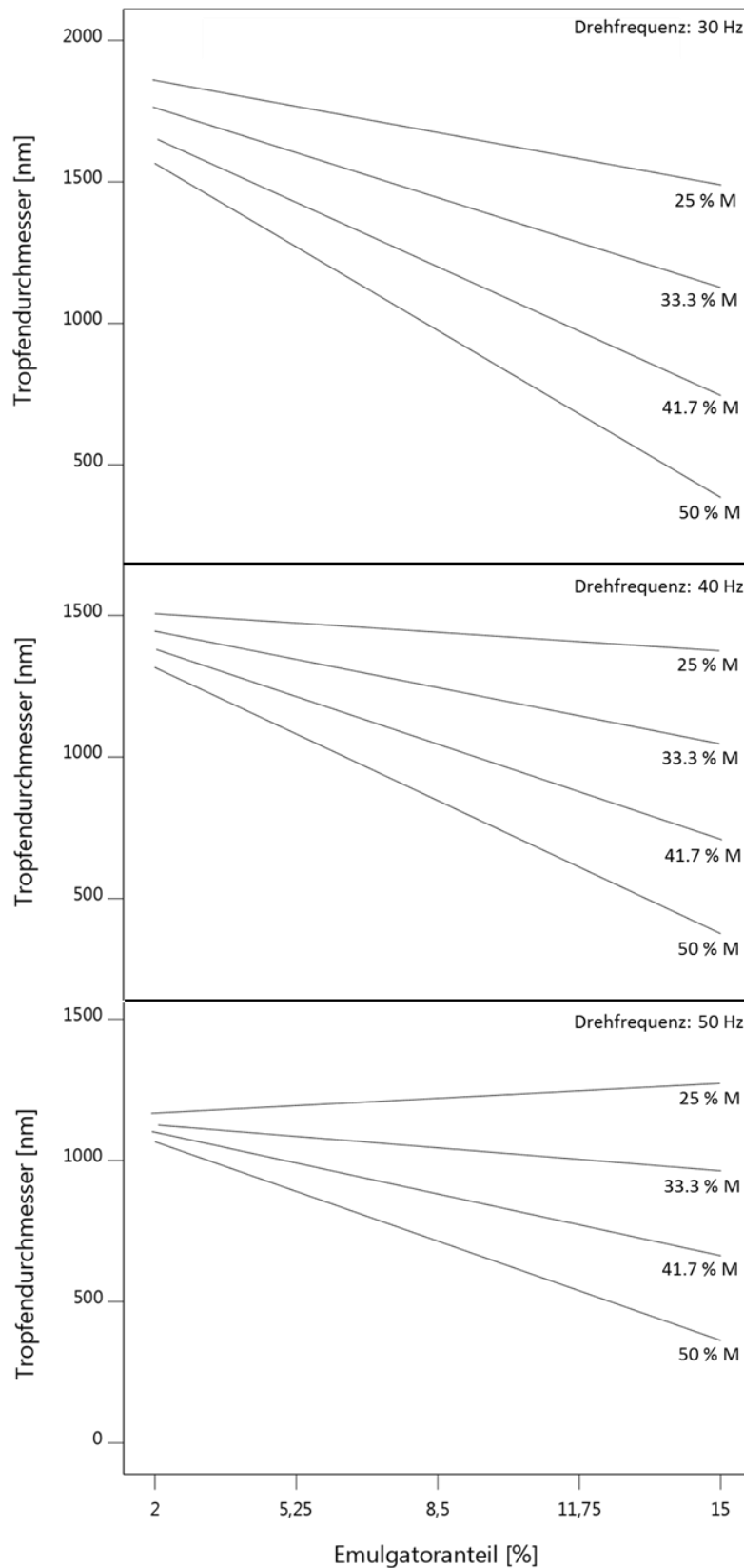


Abbildung 6.9: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser (nm) gegen den Emulgatoranteil (% , bezogen aufs Monomer) bei einer zunehmenden Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 30 Hz bis 50 Hz und unterschiedlichem Massenanteil Monomer in Prozent (25 % M – 50 % M).

Die Auftragung der durchschnittlichen Tropfengröße der hergestellten Emulsionen gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe bei einem Massenanteil Monomer von 25 % und Variation des Emulgatoranteils verdeutlicht nochmal die Unabhängigkeit der Tropfengröße vom Emulgatoranteil bei steigender Drehfrequenz der Dispergierpumpe (s. Abb. 6.10). In dem Bereich zwischen 40 Hz und 50 Hz ($45.4 \text{ Hz} \pm 4.4 \text{ Hz}$) kann die Tropfengröße in der Emulsion nicht über den Emulgatorgehalt gesteuert werden.

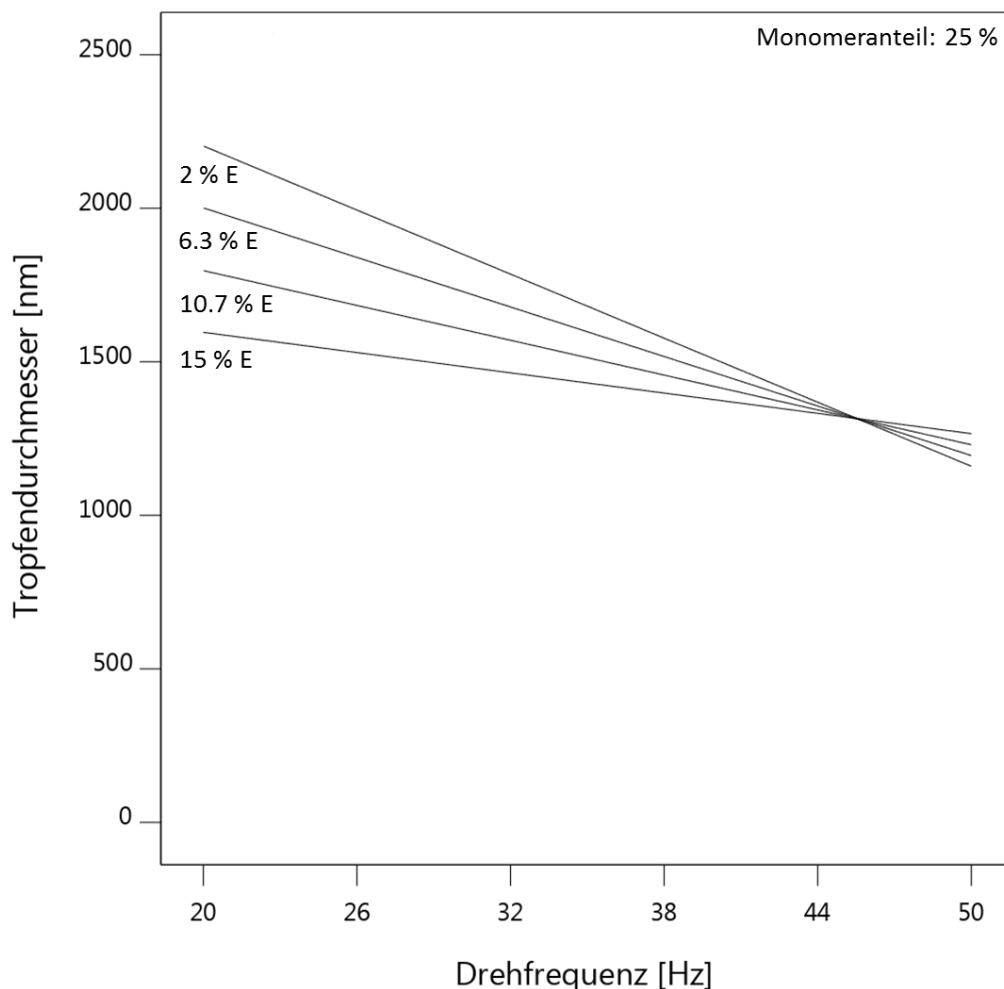


Abbildung 6.10: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser (nm) gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz] bei einem Massenanteil Monomer von 25 % und unterschiedlichen Massenanteilen Emulgator (% E, bezogen auf das Monomer).

In Abbildung 6.10 ist zu sehen, dass größere Teilchen sowohl bei kleineren Drehfrequenzen und bei kleineren Emulgatorgehalten auftreten. Es kann anhand der durchgeführten Versuche jedoch nicht gesagt werden, ob es auch einen Einfluss dadurch gibt, dass bei kleinen

Emulgatorgehalten der Stofftransport zur Tropfenoberfläche nicht schnell genug ist, oder ob der Einfluss des Monomergehaltes auf die Teilchengröße lediglich durch die geringere Anzahl an Molekülen besteht.

Die Abbildung 6.11 zeigt die Auftragung der durchschnittlichen Tropfengrößen gegen die Drehfrequenzen der Dispergierpumpe bei einem Massenanteil Monomer von 33.3 % bis 50 % gezeigt und variierenden Massenanteilen Emulgator, die sich auf das Monomer bzw. die hier eingesetzte Mischung von Styrol und BA im Verhältnis 1:1 beziehen. Die Auftragungen der durchschnittlichen Tropfengröße gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe zeigen einen linearen Verlauf, wobei die Tropfengröße stets mit zunehmender Drehfrequenz der Dispergierpumpe abnimmt. Der Trend flacht mit zunehmender Drehfrequenz stetig ab. Wie schon zuvor beobachtet ist bei hohem Monomeranteil (50 % Massenanteil) und hohem Emulgatoranteil (15 % Massenanteil bezogen auf das Monomer) die Teilchengröße weitgehend unabhängig von der Drehfrequenz der Dispergierpumpe). Wird im Allgemeinen der Monomeranteil erhöht, ist zu erkennen, dass durchgehend kleinere Tropfengrößen erzielt werden.

Eine Betrachtung der Tropfengröße und der Verweilzeitverteilung (s. Kap. 6.1) mit Hinblick darauf, dass die Verweilzeitverteilung die Tropfengrößenverteilung beeinflussen könnte war nicht möglich. Die durch DLS gemessene Tropfengrößenverteilung und die in den Pumpen gemessene Verweilzeitverteilung hatten keine genügend große Auflösung, um verlässliche Aussagen treffen zu können.

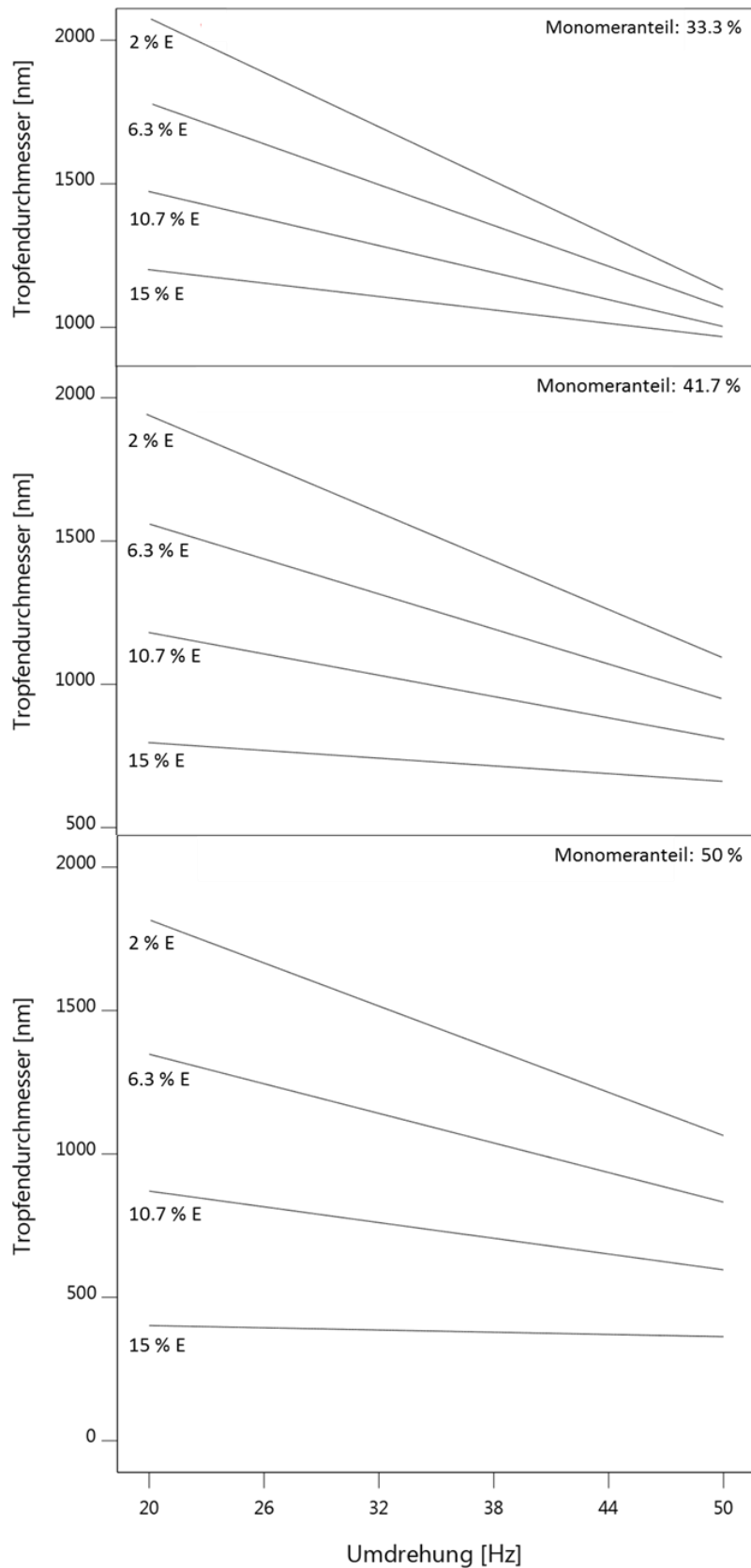


Abbildung 6.11: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser (nm) gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz] bei einem zunehmenden Massenanteil Monomer von 33.3 % bis 50 % und unterschiedlichem Emulgatoranteil (2 % E – 15 % E, bezogen auf das Monomer).

Die allgemeine Abnahme der Tropfengröße mit zunehmender Drehfrequenz der Dispergierpumpe ist mit einer Zunahme der Scherkräfte zu begründen. Damit ein Tropfen stabil ist, muss die Oberflächenspannung des Tropfens so gering wie möglich sein. Andernfalls kommt es zu Koaleszenz und somit zu einer Zunahme des Tropfenvolumens bei verhältnismäßiger Abnahme der Tropfenoberfläche. Nach der *Young-Laplace*-Gleichung kann der Zelldruck p eines Tropfens in Abhängigkeit von dessen Oberflächenspannung γ und dessen Radius r beschrieben werden (Gl. 6.7).

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (6.7)$$

Die Oberflächenspannung des Wassers setzt Lösungsmitteltropfen einem Druck aus, wobei sich eine hohe Oberflächenspannung negativ auf die Tropfenstabilität auswirkt. Eine oberflächenaktive Substanz, wie etwa ein Emulgator, verringert die Oberflächenspannung und somit den auf den Tropfen wirkenden Druck ebenso wie die Zunahme des Zelldurchmessers. Zur Bildung eines Tropfens muss zunächst eine Energie zur Oberflächenvergrößerung aufgewendet werden. Indem dem Gemisch durch das Zahnrad in der Dispergierpumpe eine Scherkraft auferlegt wird, wird Energie in das System eingetragen und die Bildung von Tropfenkeimen ermöglicht. Ein Grund für kleinere Zellen bzw. hier Emulsionstropfen bei höheren Drehfrequenzen der Dispergierpumpe könnte somit mechanische Zerkleinerung durch Scherung sowie ein erhöhter Energieeintrag für eine Oberflächenvergrößerung sein, die beide in kleineren Tropfenkeimen resultieren. Bei zunehmender Emulgatorkonzentration steht mehr Emulgator zum Benetzen der Tropfenoberfläche zur Verfügung, sodass auch die verhältnismäßig großen Oberflächen der kleinen Tropfenvolumen stabilisiert werden können. Dies erklärt bei hohen Emulgatorkonzentrationen auch die scheinbare Unabhängigkeit der Tropfengröße von der Drehfrequenz der Dispergierpumpe. Schon deutlich geringere Scherkräfte reichen anscheinend aus, um kleine Tropfenkeime zu bilden, welche aufgrund der hohen Emulgatorkonzentration stabil sind. Da jedoch auch der Emulgator die Oberflächenspannung nicht beliebig stark verringern kann, resultieren dann auch bei höheren Energieeinträgen Tropfen gleichen Durchmessers. Es kann angenommen werden, dass bei Drehfrequenzen < 40 Hz der Emulgator bei der Tropfenentstehung eine Rolle spielt und bei Drehfrequenzen > 40 Hz nur noch stabilisiert und die Pumpe für die Verkleinerung der Tropfen sorgt.

Dagegen wurde auch beobachtet, dass bei hohen Drehfrequenzen der Emulgatoranteil einen geringeren Einfluss hat (s. Abb. 6.9), was dadurch erklärt werden kann, dass durch die Pumpe sehr viel Energie zur Oberflächenvergrößerung eingetragen wird (mehr kleine Teilchen), die auch bei geringerem Emulgatoranteil leichter stabilisiert werden kann.

Die kleinsten Tropfengrößen konnten, wie zu erwarten war, bei höchsten Emulgatorgehalten (bessere Stabilisation vieler kleiner Teilchen) und maximaler Drehfrequenz (stärkere Scherkräfte) der Dispergierpumpe erzielt werden.

Die Dispergierpumpe und insbesondere ihre Drehfrequenz nimmt einen deutlichen Einfluss auf die Erzeugung der Emulsion und der Größe der Emulsionstropfen. Mit p-Werten von <0.0001 und VIF-Werten von 1.05 bzw. 1.06 für die Einflussgröße Dispergierpumpe und ihre Wechselwirkungen mit dem Monomer- bzw. Emulgatoranteil ist der Einfluss der Drehfrequenz der Dispergierpumpe gut modelliert worden, sodass im nächsten Schritt eine Einstellung der Teilchengröße durch die Drehfrequenz erfolgen kann, ohne dass die Rezeptur geändert werden muss. Dies ermöglicht es (im Rahmen der Spannbreite der Ergebnisse) für Folgeversuche bei ausgewählten Rezepturen verschiedenen Tropfengrößen einzustellen oder bei verschiedenen Rezepturen jeweils die gleiche Teilchengröße einzustellen.

6.3 Gezielte Einstellung der Größe der Emulsionstropfen bei der Emulgierung

6.3.1 Vergleich der beiden Dispergierpumpen

Bevor es zur eigentlichen Polymerisationsreaktion kommt, wird in der Dispergierpumpe zunächst eine Emulsion aus den beiden im Vakuum destillierten Monomeren und der entgasten Emulgatorlösung erzeugt. In dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau kamen für die Copolymerisation zwei parallel geschaltete Dispergierpumpen zum Einsatz.

Dabei wird jeweils eine Dispergierpumpe für ein Monomer und die jeweils zugehörige Emulgatorlösung verwendet. Die erhaltene Emulsion wurde bezüglich der Größe der darin enthaltenen Emulsionstropfen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Um die einzelne Dispergierpumpe selbst als Einflussfaktor bei der Erzeugung gezielter Größen der Emulsionstropfen bewerten zu können, wurde zunächst ein Vergleich durchgeführt. Es wurde ein

statistischer Versuchsplan mit einer randomisierten Versuchsreihe mit 21 Versuchen durchgeführt, bei der zwischen den beiden Dispergierpumpen, die dabei als Dispergierpumpe 1 und Dispergierpumpe 2 bezeichnet wurden, und in der einzelnen Dispergierpumpe jeweils zwischen den beiden Monomeren Styrol (S) und *n*-Butylacrylat (BA) gewechselt wurde. Als zusätzliche Einflussfaktoren wurden der Monomer- und Emulgatoranteil bezüglich der Masse des einzelnen Monomers in Prozent sowie die Drehfrequenz der jeweiligen Dispergierpumpe und der Massendurchsatz, der durch die jeweilige Dispergierpumpe strömt, variiert. Die Grenzen, die jeweils für die einzelnen Faktoren eingestellt wurden, sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Tabelle 6.6: Untersuchte Grenzen in der Versuchsreihe bezüglich des Dispergierpumpenvergleiches. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil.

Einflussfaktor	Grenzen
Monomergehalt [%]	30 – 50
Emulgatorgehalt [%]	5 – 10
Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	40 – 50
Massendurchsatz [g/s]	0.75 – 1.00
Dispergierpumpe	1, 2
Monomer	S, BA

Eine vollständige Auflistung der einzelnen Versuche mit den Ergebnissen ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.6) tabellarisch aufgeführt. Die genommenen Proben wurden einheitlich gemäß Kapitel 5.4 mittels DLS vermessen. Die gemessenen Tropfengrößen variieren zwischen 540 nm und 2000 nm und sind einzeln ebenfalls im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.6) tabellarisch aufgeführt.

Sowohl Drehfrequenz als auch Massendurchsatz stellten sich in dem engen Fenster der Versuchsparameter als nicht signifikant heraus. Bei hohen Monomergehalten zeigten die vorrangigen Versuche (s. Kap. 6.2), dass die Drehfrequenz einen kleineren Einfluss hat. In dem Fenster von 40 Hz und 50 Hz hat die Drehfrequenz keinen Einfluss mehr auf die Tropfengröße. Ebenso hat der Massendurchsatz in dem engen Fenster von 0,75 g/s bis 1 g/s mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 11 % (nachdem die Drehfrequenz nicht mit einbezogen wurde, ansonsten 6 %) für die Annahme eines signifikanten Einflusses (Schwellwert 5 %) einen nicht signifikanten Einfluss mehr. Selbst wenn eine Signifikanz angenommen wird, ist der Einfluss

gemessen anhand der codierten Faktoren nur etwa 1/3 so groß, wie der Einfluss der anderen Faktoren. Da der geringe Einfluss des Massendurchsatzes wie in Kapitel 6.2 diskutiert technisch erklärbar ist, wurde beschlossen den Massendurchsatz nicht als Einflussgröße zu werten und damit für die anderen Einflussgrößen eine bessere statistische Aussagekraft zu erhalten (mehr Versuche für weniger Einflussgrößen).

Es wird ein Modell mit sehr guter Anpassungsgenauigkeit ($R^2_{\text{adj}} = 0.91$) erhalten. Die vollständigen Ergebnisse zur Beschreibung des Modells (mit allen nicht signifikanten Faktoren) sind im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.7) aufgeführt. In Tabelle 6.7 ist das ermittelte Modell nur mit den signifikanten Einflussgrößen aufgelistet. Die Monomere Styrol und BA sowie die Dispergierpumpe 1 und 2 wurden in der Auswertung numerisch als 1 und -1, also nicht als kategorische Einflussgröße, gesetzt. Der Grund ist, dass bei Verwendung kategorischer Einflussgrößen (wie z. B. „S“ und „BA“) für jede Kategorie eine eigene statistische Auswertung berechnet wird und damit nur jeweils die Hälfte der Versuche für die statistische Auswertung genutzt werden kann.

Tabelle 6.7: Auflistung der mittels Design Expert ermittelten Formeln für beide Dispergierpumpen 1 und 2 mit je beiden Monomeren Styrol und BA. Monomeranteil, Emulgatoranteil, Dispergierpumpe und Monomer wurden auf -1 und +1 normiert (codierte Faktoren).

Modellgleichung mit codierten Faktoren		
Tropfengröße =		
+1258.9	± 36.6	(Y-Achsenabschnitt)
-164.7	± 36.6	* Monomergehalt
-201.1	± 39.1	* Emulgatorgehalt
-137.0	± 36.6	* Dispergierpumpe (1, 2)
+199.6	± 39.1	* Monomer (S, BA)

Sowohl die Dispergierpumpe als auch das Monomer haben einen großen Einfluss (siehe Vorfaktoren in Tabelle 6.7) und sind sehr signifikant. Dies zeigt, dass sowohl die Wahl der Pumpe als auch die Wahl welches Monomer durch welche Pumpe gefördert wird einen Einfluss auf die Tropfengröße hat. Daher wurde für folgende Versuche festgelegt die Kombination aus Dispergierpumpe und Monomer gleich zu halten. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen und Versuchsreihen in der Dispergierpumpe 1 das Monomer BA mit der jeweils zugehörigen

Emulgatorlösung dispergiert und in der Dispergierpumpe 2 das Monomer Styrol mit der jeweils zugehörigen Emulgatorlösung dispergiert.

Der Grund dafür, dass zwei baugleiche Pumpen zu unterschiedlichen Teilchengrößen führen, ist anhand der Versuche nicht eindeutig festzulegen. In der verwendeten Anlage ist der Unterschied, dass beide Pumpen übereinander eingebaut wurden und sich somit Einbauhöhe und Zuleitungswege unterscheiden. Zur näheren Untersuchung können die Einbauorte der Pumpen getauscht werden.

Ein weiterer Einfluss kann noch sein, dass die Kombination aus Dispergierpumpe und Monomer zusammen (Pumpe 1+S, Pumpe 1+BA, Pumpe 2+S, Pumpe 2+BA) ein gemeinsamer Faktor ist und die Kombination (Fall 1, 2, 3, 4) als kategorischer Faktor einen geringeren oder keinen Einfluss hat. Die Anzahl an durchgeführten Versuchen (21 Versuche) reicht jedoch nicht aus, um dies statistisch aussagekräftig zu beurteilen und wurde im Rahmen der Aufgabenstellung nicht weiter untersucht. Wird in der statistischen Auswertung die Dispergierpumpe nicht berücksichtigt und nur Monomergehalt, Emulgatorgehalt und das Monomer berücksichtigt, ergibt sich ein Modell mit schlechterer Anpassungsgenauigkeit ($R^2_{\text{adj}} = 0.80$) und einem nicht bestandenen Test auf vollständige Anpassung (signifikanter *lack of fit*).

Der statistische Versuchsplan zum Vergleich der beiden Dispergierpumpen beinhaltete auch drei Wiederholungen der einzelnen Versuche. Sie dienten dem Nachweis der Reproduzierbarkeit des Einsatzes der Dispergierpumpen und wurden (zusammen mit den anderen) randomisiert und zusätzlich von unterschiedlichen Personen durchgeführt. Mit der Randomisierung aller Versuche, aber spezifisch der jeweiligen drei Wiederholungsversuche wird sichergestellt, dass keine sich fortpflanzenden Einstellungsfehler bezüglich der Einstellungen der Geräte, aber auch der angesetzten Lösungen zwischen den Versuchen weiter getragen werden. Die Bedienung der Anlage durch unterschiedliche Personen ermöglichte den Ausschluss eines Einflusses der durchführenden Person. In Tabelle 6.8 sind zwei solcher Reihen an Wiederholungsversuchen beispielhaft mit ihren Ergebnissen aus den Messungen mit der DLS alleinstehend aufgeführt.

Die Abweichung der DLS-Messungen innerhalb einer Wiederholungsreihe liegt bei 4 % bis 8 %. Die Reproduzierbarkeit der Emulsionstropfengrößen mittels der beiden Dispergierpumpen und der restlichen Einstellungen beispielsweise bezüglich des Monomer- und Emulgatorgehaltes ist damit gegeben.

Tabelle 6.8: Beispielhafte Wiederholungsversuche im statistischen Versuchsplan zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der mit den Dispergierpumpen erzeugten Ergebnisse. Die Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil. Die Versuche wurden zusammen mit den anderen Versuchen zum Einfluss der Dispergierpumpe durchgeführt und sind hier einzeln aufgeführt.

Mono- mergehalt [%]	Emulga- torgehalt [%]	Dreh- frequenz [Hz]	Massen- durchsatz [g/s]	Dispergier- pumpe	Mono- mer	Tropfen- größe [nm]
50	10	40	0.75	1	BA	777
50	10	40	0.75	1	BA	850
50	10	40	0.75	1	BA	691
30	5	50	0.75	1	S	1944
30	5	50	0.75	1	S	1794
30	5	50	0.75	1	S	1963

Als zusammenfassendes Ergebnis wird festgehalten, dass ein Einfluss mit welcher der beiden Dispergierpumpen welches Monomer gefördert wird statistisch nicht ausgeschlossen werden kann und daher eine einheitliche Kombination für alle folgenden Versuche festgelegt werden muss. Zusätzlich wurde ermittelt, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Tropfengröße durch DLS mit etwa 4 bis 8 % abgeschätzt werden kann.

6.3.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Größe der Emulsionstropfen

Nachdem die Drehfrequenz der Dispergierpumpe als Einflussfaktor auf die Emulsionstropfen ermittelt wurde (s. Kap. 6.2), sollten weitere Parameter untersucht werden, die signifikanten Einfluss auf die Größe der Emulsionstropfen nehmen. Insbesondere war das Ziel den Versuchsraum für ein Modell festzulegen, um bei gegebener Rezepturvorgabe für jedes Monomer einzeln eine bestimmte Teilchengröße einstellen zu können. Technisch wurde der Aufbau um eine zweite Dispergierpumpe erweitert. Die Ergebnisse sollen dazu dienen Versuche durchzuführen, bei dem für die Monomere jeweils unterschiedliche Emulsionstropfengrößen eingestellt werden.

Mit jedem Monomer (Styrol und BA) sollte in ihrer jeweiligen Dispergierpumpe eine Emulsion hergestellt werden, bei der jeweils der Einfluss des Monomergehaltes als Massenanteil in

Prozent, des Emulgatorgehaltes als Massenanteil in Prozent bezogen auf das jeweilige Monomer, der Drehfrequenz der Dispergierpumpe in Hz sowie des Massendurchsatzes durch die Dispergierpumpe in g/s auf die Größe der resultierten Emulsionstropfen untersucht wurde. Die Drehfrequenz wurde als Parameter mitaufgenommen, da Sie in Kapitel 6.2 als Einflussfaktor identifiziert wurde. Es wurde ein statistischer Versuchsplan mit jeweils 19 Versuchen pro Monomer erstellt. Die untersuchten Modellgrenzen sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Untersuchte Grenzen in der Versuchsreihe bezüglich des Einflusses der einzelnen Parameter auf die Emulsionstropfengröße. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil.

Einflussfaktor	Grenzen
Monomergehalt [%]	10 – 30
Emulgatorgehalt [%]	5 – 10
Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	10 – 50
Massendurchsatz [g/s]	0.6 – 1.4

Die Obergrenze für den Monomergehalt wurde mit einem Massenanteil von 30 % deutlich niedriger gewählt als die in Kapitel 6.2 gewählte Grenze von 50 %. In vorangegangenen Untersuchungen wurde ein großer Einfluss der Drehfrequenz der Pumpe festgestellt, aber gleichzeitig festgestellt, dass bei (gleicher Reaktorlänge/Reaktionszeit) Monomergehalten von 50 % (Massenanteil) ein geringerer Umsatz erzielt wurde. Die Details sind in Kapitel 6.4 aufgeführt und diskutiert. Die Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter sollte sich auf Parameter konzentrieren, die zu einem hohen Umsatz führen.

Die Verringerung der Obergrenze des Emulgatoranteils erfolgte als Anpassung auf die Verringerung des Massenanteils an Monomer. In Kapitel 6.2 wurde unter anderem gezeigt, dass mit steigendem Massenanteil an Monomer bis auf 50 % ein hoher Emulgatoranteil von 15 % nicht mehr signifikant für die Größe der Emulsionstropfen ist. Die Obergrenze des Massenanteils an Emulgator wurde daher mit 10 % gewählt (bezogen auf den jeweiligen Massenanteil Monomer). Die Grenzen für die Drehfrequenz der Dispergierpumpe umfassen mit bis zu 50 Hz den komplett untersuchbaren Raum der Dispergierpumpen. Die Massendurchsätze sind durch die Förderpumpen technisch auf Massendurchsätze von 0.6 g/s bis 1.4 g/s begrenzt (s. Kap. 5.1). Eine Auflistung der einzelnen Versuche mit den jeweiligen Einstellungen der untersuchten Einflussfaktoren sowie mit den Ergebnissen für jedes Monomer (Styrol und BA) ist im Anhang (s.

Kap. 9.3, Tab. 9.8 und 9.9) tabellarisch aufgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 mittels DLS vermessen. Die gemessenen Tropfengrößen variieren bei den Styrol-Emulsionen zwischen 200 nm und 1080 nm und bei den BA-Emulsionen zwischen 190 nm und 660 nm. Der Wert 5000 nm wurde für instabile und damit nicht messbare Proben festgelegt, um ein auswertbares Modell zu erhalten. Emulsionen mit einer Tropfengröße von mehr als 1500 nm waren im vorliegenden System trotz schneller Probenvorbereitung nicht zuverlässig und aussagekräftig mit der DLS messbar und wurden daher als instabil betrachtet und im Modell mit 5000 nm berücksichtigt. Die DLS-Messungen beider Monomer-Emulsionen sind jeweils einzeln für jeden Versuch ebenfalls im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.8 und 9.9) aufgeführt.

Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte bei der Modellerstellung wurden für sowohl die BA-Emulsionstropfen als auch die Styrol-Emulsionstropfen Modelle mit jeweils sehr guten Anpassungsgenauigkeiten ($R^2 = 0.9987$ und $R^2_{\text{adj}} = 0.9967$) erhalten. Die Zielgröße Emulsionstropfengröße wurde bei beiden Modellen nicht transformiert. Die vollständige Beschreibung beider Modelle mit allen relevanten p-Werten und VIF-Werten der einzelnen Einflussgrößen, den Lack of fit-Werten und der einzelnen R^2 -Werten sowie den tatsächlichen und codierten Faktoren der Modelle, welche bei der Auswertung der Versuchsreihen erhalten wurden, ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.10 und 9.11) ausführlich aufgeführt.

Mit bei der Varianzanalyse erhaltenen p-Werten von <0.0001 wurden sowohl für die BA- als auch die Styrol-Emulsionen die Einflussfaktoren Monomeranteil, Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie die Wechselwirkung zwischen dem Monomeranteil und der Drehfrequenz der Dispergierpumpe als signifikant für die Größe der jeweiligen Emulsionstropfen erkannt. Mit p-Werten von über 0.05 nehmen die beiden Parameter Massendurchsatz und überraschenderweise Emulgatoranteil sowie die möglichen Kombinationen keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Emulsionstropfen.

Die einzelnen Emulsionen werden in der jeweiligen Dispergierpumpe erzeugt. Dabei ist nicht relevant in welcher Menge das jeweilige Monomer und die jeweilige Emulgatorlösung durch die Dispergierpumpe gefördert werden, sondern in welchen Massenanteilen beide in die Dispergierpumpe gefördert werden. Dabei ist natürlich weiter der Einfluss der Drehfrequenz der Dispergierpumpe signifikant. Diese beeinflusst durch die Scherung am Laufrad die Tropfengröße direkt im Pumpenkopf (s. auch Kap. 6.2).

Während bei den Screening-Versuchen (s. Kap. 6.2) der Anteil des Emulgators einen Einfluss auf die Tropfengröße hatte, wurde dies in der Untersuchung aller Prozessparameter nicht mehr

beobachtet. Die Gründe, warum in dieser Versuchsreihe kein Einfluss des Emulgatorgehaltes auf die Teilchengröße gesehen wurde sind vielfältig:

Vor allen Dingen muss beachtet werden, dass mit der Veränderung des Monomeranteils gleichzeitig auch die Menge an Emulgator verändert wird, da er auf den Massenanteil des Monomers bezogen wird. Der zu erwartende Einfluss des Emulgatoranteils auf die Teilchengröße wird daher zu einem Teil durch den Monomeranteil erklärt, da die absolute Menge Emulgator mit der Monomermenge korreliert. Diese Korrelation bleibt in der rein statistischen Auswertung unberücksichtigt.

In den Screening-Versuchen wurde eine 1:1 Mischung von Styrol und BA durch eine Dispergierpumpe gefördert. Für die folgenden Untersuchungen wurde der Aufbau um eine zweite Dispergierpumpe erweitert und jedes Monomer durch eine eigene Dispergierpumpe gefördert sodass also nicht dieselbe Anlage betrachtet wurde. Hauptsächlich wurde auch der Versuchsraum verkleinert, sodass nur Parameter untersucht wurden, die zu Produkten mit hohem Umsatz führen. In diesem Versuchsraum ist der Einfluss des Emulgatorgehaltes nicht mehr relevant. So zeigt zum Beispiel Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9, dass bei kleiner werdendem Monomeranteil der Einfluss des Emulgatorgehaltes auf die Tropfengröße kleiner wird. Dem gegenüber zeigt Abbildung 6.10, dass im größeren Versuchsraum ein hoher Emulgatoranteil zu einem kleinen Einfluss der Drehfrequenz auf die Tropfengröße führt (kleiner werdende Steigung, Interaktion aus Emulgator und Drehfrequenz). Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bei kleinerem Emulgatorgehalt, die Drehfrequenz bei der Modellerstellung ein stärkeres Kriterium zur Beschreibung der Teilchengröße ist.

Allgemein muss gesagt werden, dass bei den Screening-Versuchen über einen größeren Versuchsraum Aussagen gemacht wurden, die auf den verkleinerten Versuchsraum (mit Fokus auf höhere Ausbeute) nur begrenzt anwendbar sind.

In den Screening-Versuchen wurde in der Dispergierpumpe ein 1:1 Gemisch aus Styrol und BA in eine Emulgatorlösung dispergiert. Bei den folgenden Untersuchungen wurden in jeweils einer eigenen Dispergierpumpe nur ein Monomer mit einer separaten Emulgatorlösung dispergiert. Es wurde folglich nicht dieselbe Monomerzusammensetzung untersucht.

Insgesamt führt der neu gewählte verkleinerte Versuchsraum, der veränderte Aufbau und damit veränderte Durchführung (Monomere einzeln emulgiert) dazu, dass die Variation der Teilchengröße vollständig durch Drehfrequenz und Monomeranteil (und der daraus folgenden korrelierenden Menge Emulgator) erklärt werden kann.

Zudem gibt es einen weiteren Effekt, der bei der Bewertung des Einflusses des Emulgators berücksichtigt werden muss. Wird der Monomeranteil erhöht, verringert sich der Anteil der wässrigen Phase und damit die Menge an Emulgator, der in der Mischung gelöst vorliegt. Somit stehen absolut mehr Emulgatormoleküle zur Stabilisierung von Monomertropfchen zur Verfügung. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, warum ein zu erwartender Effekt, dass mehr Emulgator zu kleineren Teilchen führt nicht beobachtet wurde. Auch hierbei ist in der Einflussgröße des Monomeranteils ein geringerer Anteil der wässrigen Phase bereits berücksichtigt.

In Abbildung 6.12 ist die Untersuchung der Emulsionen mit BA (links) und Styrol (rechts) als Monomer mit den beiden signifikanten Einflussparametern Drehfrequenz der jeweiligen Dispergierpumpe und Massenanteil an Monomer gezeigt. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser der Emulsionen ist gegen die Drehfrequenz bei den unterschiedlichen Massenanteilen an Monomer (10 % - 30 %) aufgetragen. Der Monomeranteil bezieht sich auf die Gesamtmasse in Prozent. Die Anzeige der gemessenen Punkte sowie der Modellfehler werden in dieser Darstellung von der Software nicht unterstützt.

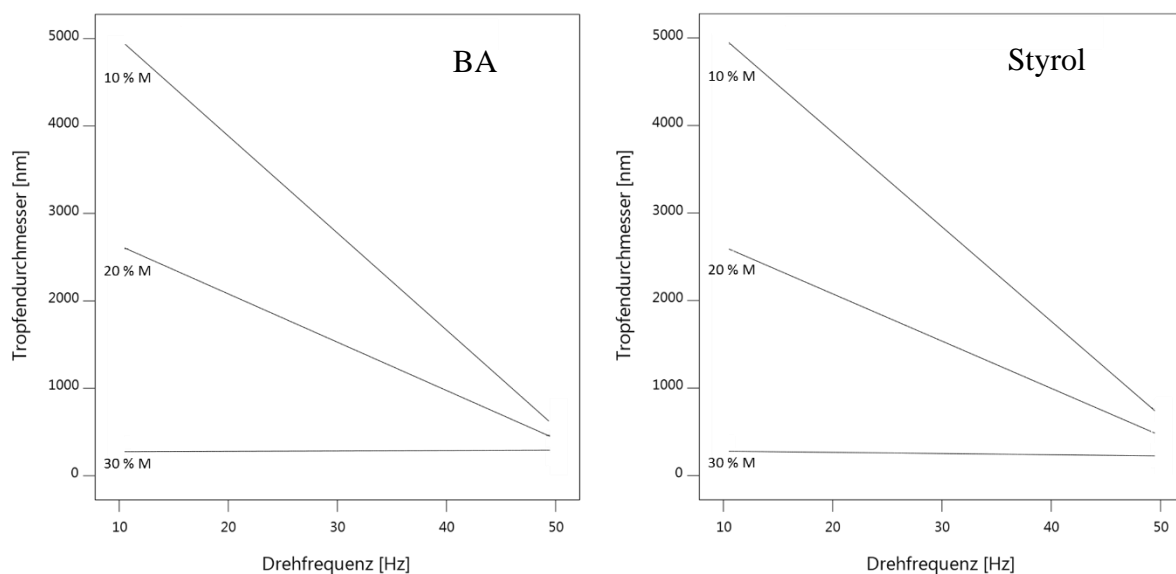


Abbildung 6.12: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser [nm] der BA-Emulsionen (links) sowie der Styrol-Emulsionen (rechts) gegen die Drehfrequenz [Hz] der Dispergierpumpe 1 (links) sowie -pumpe 2 (rechts) bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent (% M).

Mit zunehmender Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie mit zunehmendem Massenanteil an Monomer (und entsprechend steigender darauf bezogener Menge Emulgator) sinkt die Größe der Emulsionstropfen. Bei einem geringen Massenanteil an Monomer von 10 % erreicht

die Emulsion erst bei hohen Drehfrequenzen der Dispergierpumpe von 50 Hz Tropfengrößen von unter 1500 nm (gemessen) und damit auch erst eine ausreichende Stabilität der Tropfen zur Vermessung ihrer Größe (unstabilen und damit nicht messbaren Emulsionen wurde eine Tropfengröße von 5000 nm zugeschrieben, siehe oben). Andere Kombinationen mit 10 % Massenanteil Monomer, die zu stabilen Emulsionen führten waren im statistischen Versuchsplan nicht vorgesehen.

Die Zusammenhänge zwischen den Tropfengrößen und den Parametern Drehfrequenz und Monomeranteil bei den Styrol-Emulsionen sind im Rahmen des 95 % Konfidenzintervalls (s. Kap. 9.3, Tab. 9.10 und 9.11) mit bei den BA-Emulsionen beobachteten Zusammenhängen. Wie bereits in Kapitel 6.2 beobachtet ist hierbei auch bei hohen Monomergehalten die erhaltene Teilchengröße weitestgehend unabhängig von der Drehzahl der Pumpe. Es ist davon auszugehen, dass die absolute Emulgatormenge aus den oben diskutierten Gründen bei 30 % Massenanteil Monomer auch bei der kleinsten Drehfrequenz ausreichend ist, um kleine Tropfen zu erzeugen und zu stabilisieren.

Mit der Zunahme der Scherkräfte im Pumpenkopf durch das Erhöhen der Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie das Erhöhen des Monomeranteils werden konstant abnehmende Tropfengrößen in den Emulsionen erreicht. Der ermittelte Einfluss des Massenanteils Monomer, der Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie der Wechselwirkung des Massenanteil Monomer mit der Drehfrequenz der Dispergierpumpe entspricht den in Kapitel 6.2 beobachteten Einflüssen derselben Parameter.

Es wurden nun der Versuchsraum und alle signifikanten Einflussgrößen auf die Teilchengröße identifiziert. Auf Basis der Ergebnisse wurden die in Kapitel 6.3.4 diskutierten Modelle zur gezielten Einstellung von Tropfengrößen erstellt.

6.3.3 Vergleich der DLS- und Kryo-TEM-Methode zur Tropfengrößenbestimmung in der Emulsion

Neben der dynamischen Lichtstreuung (DLS) als Methode zur Bestimmung der Größe der Emulsionstropfen wurde das Kryo-Transmissionselektronenmikroskop (Kryo-TEM) als weitere Analytikmethode herangezogen. Während es sich bei der DLS um eine indirekte Methode handelt, stellt das Kryo-TEM eine direktere Methode zur Bestimmung der Tropfengröße in den Emulsionen dar.

Es wurden wässrige Emulsionen mit jeweils Styrol und *n*-Butylacrylat (BA) als Monomer und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) als Emulgator mittels der beiden Dispergierpumpen hergestellt (siehe Kap. 5.3). Der Emulgatoranteil wurde auf einen Massenteil von 10 % bezogen auf das jeweilige Monomer festgesetzt, um Stabilität der Emulsionen zu gewährleisten. Die Drehfrequenz der Dispergierpumpe betrug jeweils 50 Hz und der Massendurchsatz lag jeweils bei 1.0 g/s. Der Monomeranteil wurde zwischen einem Massenanteil von 10 % und 30 % variiert. Insgesamt wurden fünf Emulsionen hergestellt und mit den beiden Analytikmethoden untersucht und verglichen. Emulsion Nr. 1 und 2 hatten dabei jeweils einen Massenanteil Monomer von 10 %, Emulsion Nr. 3 einen Massenanteil Monomer von 20 % und Emulsion Nr. 4 und 5 jeweils einen Massenanteil Monomer von 30 %. Es wurden bei jeder Emulsion drei Proben direkt hintereinander hergestellt. Während die erste Probe jeweils sofort (Zehn Sekunden nach Ziehen der Probe) verdünnt und mit der DLS vermessen wurde, wurde die zweite Probe nach einer Zeitverzögerung von fünf Minuten, die dem Transportweg zum Kryo-TEM geschuldet sind, mithilfe von flüssigem Ethan schockgefroren und daraufhin am Kryo-TEM vermessen (siehe für beide Durchführungen Kapitel 5.4). Im Anschluss wurde jeweils die dritte Probe direkt nach der Schockgefrierung der zweiten Probe analog zur ersten Probe verdünnt und mittels DLS vermessen. Diese dritte Probe hat somit das gleiche „Alter“ wie die zweite Probe und dient damit einem genaueren Vergleich der Tropfengrößen bestimmt durch die beiden unterschiedlichen Analytikmethoden. In Abbildung 6.13 ist eine Kryo-TEM-Aufnahme einer Emulsion mit Styrol als Monomer gezeigt.

Im oberen Teil der Aufnahme sind deutlich zwei dunkle Schatten, bei welchen es sich um zwei Styrol-Tropfen handelt. Sie weisen mit 470 nm und 450 nm dieselbe Größe auf. Hierbei wurde für die Vermessung der schwarze Teil der jeweiligen Tropfen bzw. der jeweiligen Schatten in Betracht gezogen. Der ins Graue übergehende Teil um den schwarzen Bereich wurde nicht miteinbezogen, da er keine absolute und damit bei allen Tropfen gleich anwendbare Abgrenzung von der Umgebung erlaubt. Als objektives Kriterium für den Grenzwert, welcher Teil nicht mehr mitberücksichtigt wurde, wurde die Intensität der gräulichen Schattierung des Grids herangezogen. Insgesamt konnten 53 Styroltropfen bestimmt werden. Dass die Tropfen in derselben Größenordnung liegen war, kam bis auf einzelne Ausnahmen bei allen TEM-Aufnahmen und Proben der Fall. Es kann daher von einer weitestgehend monodispersen Verteilung der Tropfen in der Emulsion ausgegangen werden.

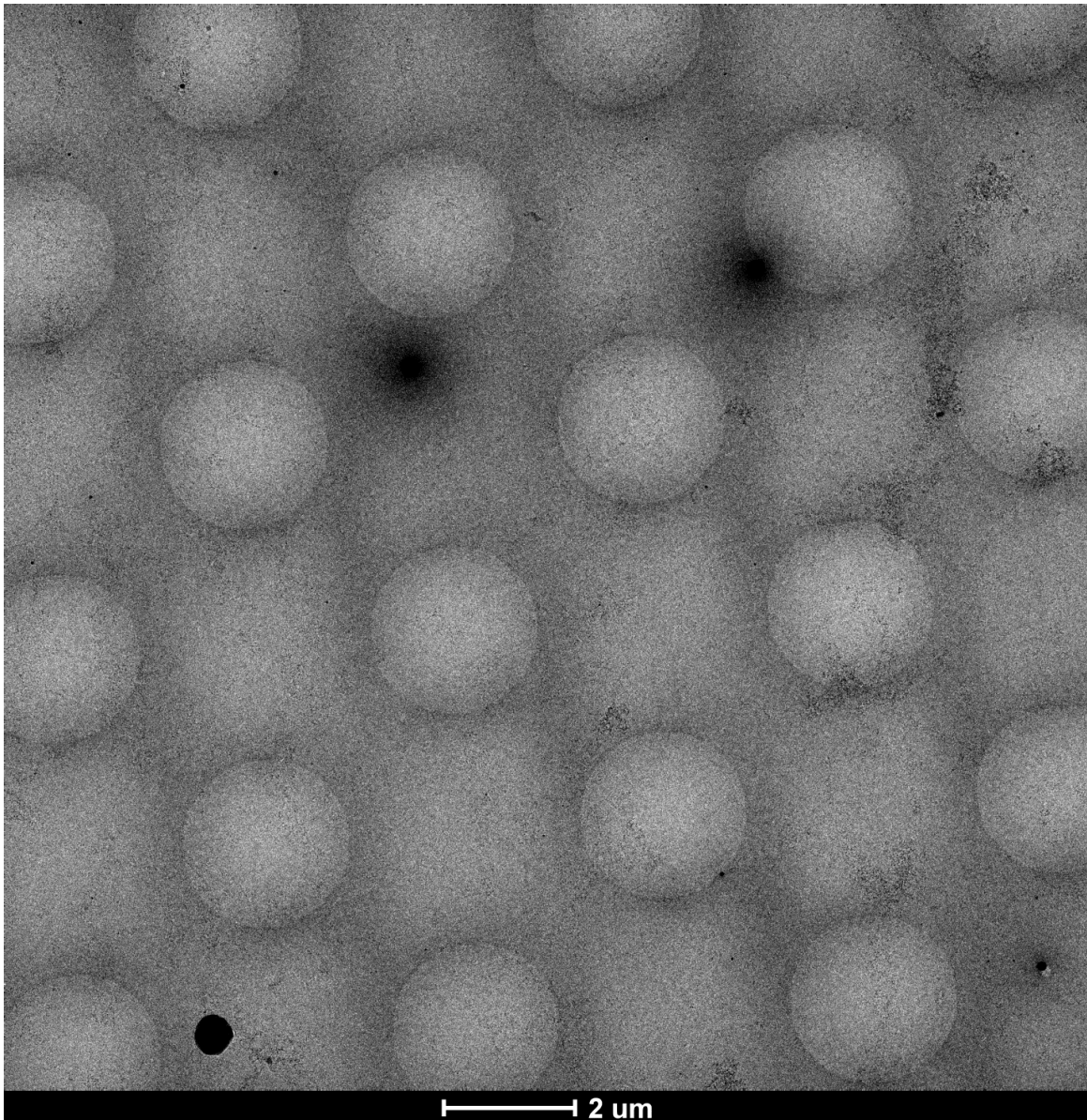


Abbildung 6.13: Kryo-TEM-Aufnahme einer Emulsion mit Styrol als Monomer.

Kryo-TEM-Aufnahmen von Emulsionen mit BA als Monomer waren nicht möglich. Dies ist auf die Molekülstruktur der beiden Monomere zurückzuführen. Styrol hat mit seinem Benzolring eine größere Elektronendichte zentriert an diesem Aromaten als BA und ist in den TEM-Aufnahmen damit deutlich als dunkler Schatten zu erkennen, während bei den Emulsionen mit BA als Monomer keine solcher Schatten zu erkennen sind. Aus diesem Grund sind in Tabelle 6.10 ausschließlich die Größen der Emulsionstropfen mit Styrol als Monomer aufgeführt. Diese dienen auch als Grundlage für den Vergleich der TEM-Aufnahmen mit den DLS-Messungen.

Tabelle 6.10: Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden (DLS und Kryo-TEM) bestimmten Tropfengrößen der Styrol-Emulsionen. Die Einstellungen für die Erstellung der einzelnen Emulsionen waren für alle fünf Emulsionen gleich (s.o.) bis auf den Massenanteil Monomer. Dieser betrug bei Probe 1 und 2 jeweils 10 %, bei Probe 3 20 % und bei Probe 4 und 5 jeweils 30 %.

Probe	DLS direkt [nm]	DLS nach fünf Minuten [nm]	Kryo-TEM [nm]
1	1229 ± 34	1265 ± 66	1032 ± 136
2	1192 ± 17	1243 ± 57	947 ± 63
3	909 ± 43	1032 ± 55	719 ± 74
4	606 ± 42	683 ± 64	396 ± 33
5	650 ± 114	706 ± 36	463 ± 9

Die Messungen mit der DLS direkt nach dem Ziehen der jeweiligen Probe sowie nach einer Standzeit von fünf Minuten weisen bei allen untersuchten Einstellungen Tropfengrößen in derselben Größenordnung auf. Damit sind die Proben für diesen Zeitraum stabil und können mit den Proben, die nach fünf Minuten Standzeit mit dem Kryo-TEM bezüglich ihrer Tropfengröße untersucht wurden, verglichen werden.

Die mit dem Kryo-TEM bestimmten Tropfengrößen der untersuchten Emulsionen sind in allen Fällen kleiner als die mit der DLS bestimmten Tropfengrößen. Während bei dem Kryo-TEM Aufnahmen mit der direkten unbehandelten Probe gemacht werden, wird die Probe für die DLS-Messungen mit Wasser verdünnt, wobei die CMC unterschritten wird. Hierbei kann es zu Agglomeration sowie zu Ostwald-Reifung unter den Tropfen kommen. Diese werden damit größer als in der unbehandelten Probe und zeigen damit höhere Werte für die Tropfendurchmesser an. Zusätzlich wird bei der DLS der hydrodynamische Durchmesser gemessen, der größer als der tatsächliche Durchmesser ist. Eine Messung der unbehandelten (unverdünnten) Probe mit der DLS war aufgrund der Teilchendichte und der damit zu hohen Streulichteintensität nicht möglich. In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse beider Methoden gegen den Massenanteil Monomer aufgetragen.

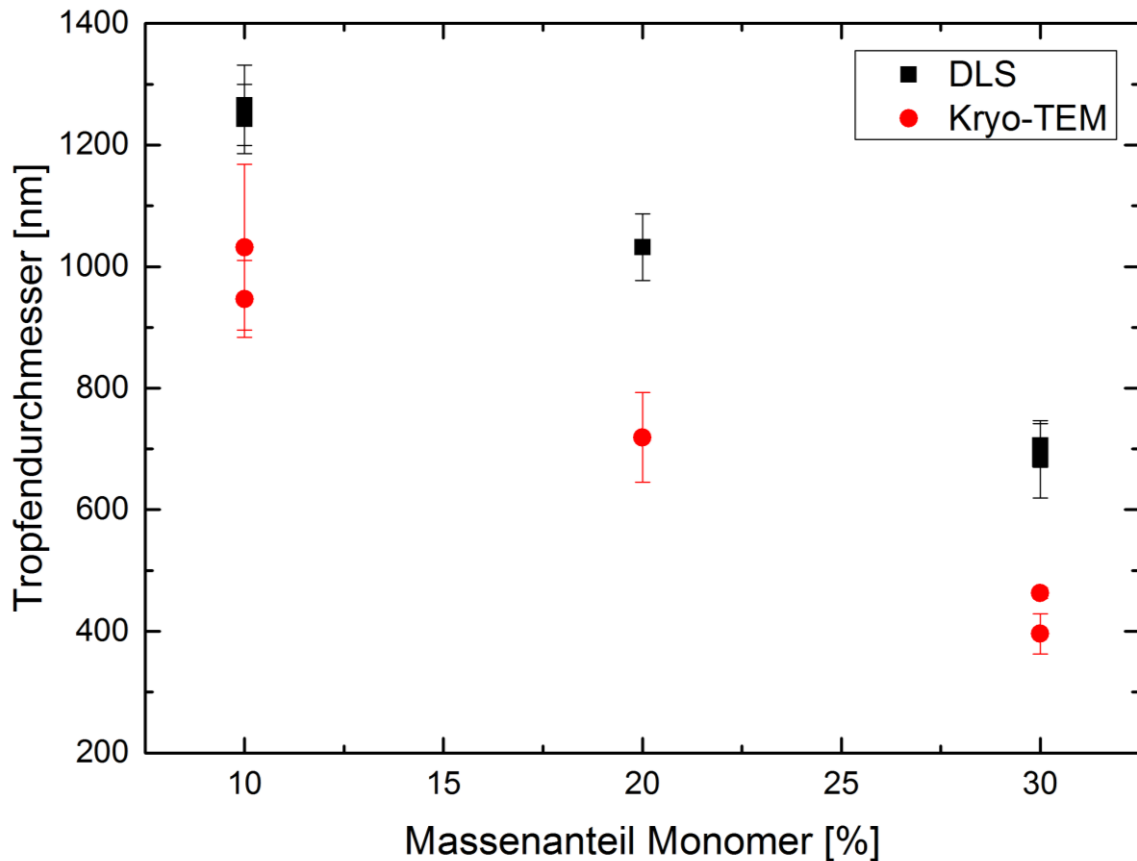


Abbildung 6.14: Auftragung der mittels DLS und Kryo-TEM bestimmten Tropfendurchmesser gegen den Massenanteil Monomer. Fehlerbalken Kryo-TEM: Abweichung aus allen gemessenen Tropfen. Fehlerbalken DLS: Abweichung aus allen Einzelmessungen einer Probe.

Die zwei Methoden DLS und Kryo-TEM geben zwar unterschiedliche Werte für die Tropfengrößen an, zeigen jedoch denselben Trend und weisen eine untereinander stimmende Relation auf, dass mit höherem Massenanteil Monomer kleinere Tropfengrößen in der Dispergierpumpe erzeugt werden. Bei der DLS-Messung werden die Proben durch die Verdünnung beeinflusst und der hydrodynamische Durchmesser gemessen, während bei den Aufnahmen mit dem Kryo-TEM die Abgrenzung des einzelnen Tropfens von der Umgebung nicht eindeutig möglich ist und die Teilchen möglicherweise zu klein ausgemessen werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird mit den Werten der DLS-Messungen gearbeitet. Die so ermittelten Werte stellen zwar keine absoluten Größen der Tropfen in den Emulsionen dar, jedoch können anhand der Trends bei den Ergebnissen Zusammenhänge festgestellt werden.

6.3.4 Modell zur gezielten Einstellung der Emulsionstropfengrößen

In den Untersuchungen zu den Methoden der Teilchengrößenbestimmung in Kapitel 6.3.3 wurde ermittelt, dass die DLS eine geeignete Methode für die Bestimmung der Relationen der Teilchengrößen untereinander ist. Aufbauend auf dem *Screening* in Kapitel 6.3.2 wurde ein Versuchsplan zur Untersuchung der einzelnen Einflussparameter auf die Größe der Emulsionstropfen erstellt und durchgeführt mit dem Ziel ein Modell zur Steuerung der Tropfengrößen in den Emulsionen.

Dieser Versuchsplan umfasste 20 Versuche, in dem die aus Kapitel 6.3.2 als signifikant identifizierten Parameter Monomergehalt und Drehfrequenz der Dispergierpumpe untersucht wurden. Die Grenzen für den Massenanteil Monomer blieben dem *Screening* entsprechend bei 10 % bis 30 % ebenso wie die Grenzen von 10 Hz bis 50 Hz für die Drehfrequenz der Dispergierpumpen. Der Einflussfaktor Emulgatorgehalt wurde im Versuchsplan in Kapitel 6.2 als signifikant, im Versuchsplan in Kapitel 6.3.2 jedoch als nicht signifikant eingestuft. Er wurde in den Versuchsplan mit Grenzen für den Massenanteil Emulgator von 5 % bis 10 % mit einbezogen.

Eine Auflistung der einzelnen Versuche mit den jeweiligen Einstellungen der untersuchten Einflussfaktoren sowie mit den Ergebnissen der Zielgröße für jedes Monomer (Styrol und BA) ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.12 und 9.13) tabellarisch aufgeführt. Die genommenen Proben wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 mittels DLS vermessen. Die gemessenen Tropfengrößen variieren bei den Styrol-Emulsionen zwischen 600 nm und 1900 nm und bei den BA-Emulsionen zwischen 250 nm und 1200 nm. Der Wert 5000 nm wurde für instabile und damit nicht messbare Proben festgelegt, um ein auswertbares Modell zu erhalten. Emulsionen mit einer Tropfengröße von mehr als 1500 nm waren im vorliegenden System trotz schneller Probenvorbereitung nicht zuverlässig und aussagekräftig mit der DLS messbar und wurden daher als instabil betrachtet und im Modell mit 5000 nm berücksichtigt. Die DLS-Messungen beider Monomer-Emulsionen sind jeweils einzeln für jeden Versuch ebenfalls im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.12 und 9.13) aufgeführt.

Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte wurden für sowohl die BA-Emulsionstropfen als auch die Styrol-Emulsionstropfen Modelle mit jeweils sehr guten Anpassungsgenauigkeiten ($R^2_{\text{adj}} = 0.9094$ und $R^2 = 0.9366$) erhalten. Die Zielgröße Emulsionstropfengröße wurde zur besseren Anpassung bei beiden Modellen mit dem natürlichen Logarithmus transformiert. Die vollständige Beschreibung beider Modelle mit allen relevanten p-Werten und VIF-Werten der

einzelnen Einflussgrößen, den Lack of fit-Werten und der einzelnen R^2 -Werten sowie den tatsächlichen und codierten Faktoren der Modelle ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.14 und 9.15, sowie Abb. 9.8 und 9.9) ausführlich aufgeführt.

Mit bei der Varianzanalyse erhaltenen p-Werten von <0.0001 wurden sowohl für die BA- als auch die Styrol-Emulsionen die Einflussfaktoren Monomeranteil, Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie die Wechselwirkung zwischen dem Monomeranteil und der Drehfrequenz der Dispergierpumpe als signifikant für die Größe der jeweiligen Emulsionstropfen erkannt. Dies stimmt mit den Erwartungen und den Ergebnissen der *Screening*-Versuche in Kapitel 6.3.2 überein. Mit p-Werten von über 0.05 nehmen die beiden Parameter Massendurchsatz und Emulgatoranteil sowie die möglichen Wechselwirkungen mit anderen Parametern unabhängig vom Monomer (Styrol oder BA) keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Emulsionstropfen.

In einem statistischen Modell kann eine gewünschte Tropfengröße gewählt werden und die dafür nötigen Bedingungen innerhalb der untersuchten Bereiche der Parameter erhalten werden. Dafür wurde ein Plan aus den historischen Daten des *Screening*- und des darauf aufbauenden weiteren Versuchsplans sowie weiteren einzelnen Untersuchungen, die die Größe der Emulsionstropfen miteinbezogen erstellt und zusammen ausgewertet. Die vollständige Beschreibung der erhaltenen Modelle für jeweils die BA- und Styroltropfen ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.16 und 9.17) ausführlich aufgeführt.

Beide Modelle haben jeweils eine sehr gute Anpassungsgenauigkeit von $R^2 = 0.928$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.921$) für das Monomer BA (s. Kap. 9.3, Tab. 9.16) und $R^2 = 0,936$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.931$) für das Monomer Styrol (s. Kap. 9.3, Tab. 9.17), die nach dem Entfernen nicht signifikanter Effekte erhalten wurden.

In Abbildung 6.15 und 6.16 sind die für die BA- bzw. Styrol-Emulsionen erhaltene Modell in einer Auftragung des durchschnittlichen Tropfendurchmessers der Emulsion gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent dargestellt. Die Anzeige der gemessenen Punkte sowie der Modellfehler werden in dieser Darstellung von der Software nicht unterstützt.

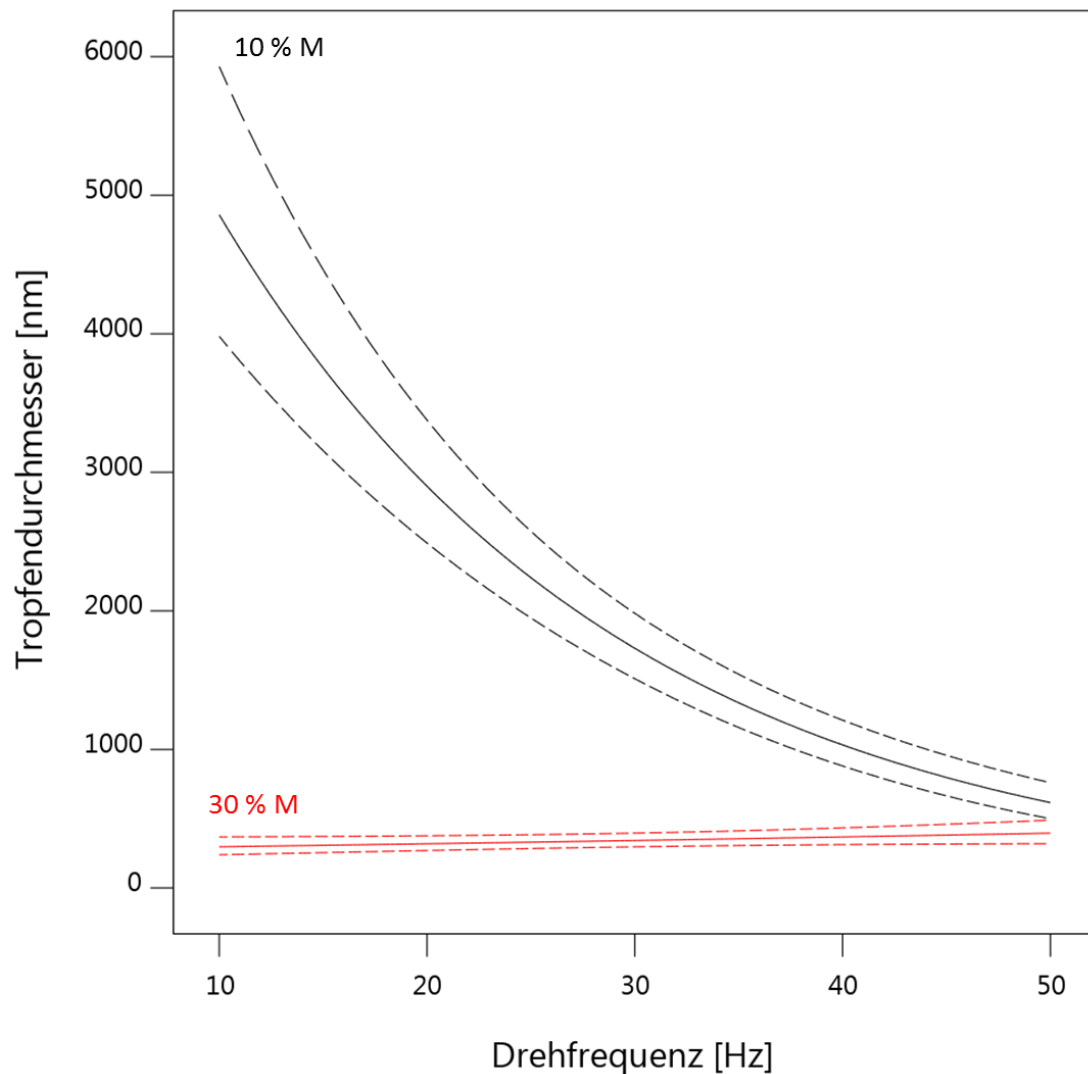


Abbildung 6.15: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser [nm] der BA-Emulsionen gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe 1 [Hz] bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent (% M).

Die Modelle zur Erstellung der Tropfengrößen für BA-Emulsionen als auch Styrol-Emulsionen zeigen gleiches Verhalten und gleiche Tendenzen. Einzig die Standardabweichung, die sich aus der Abweichung von Messwerten und Modellvorhersage ergibt, ist bei den Styrol-Emulsionen bei einem Massenanteil Monomer von 30 % deutlich höher als bei den BA-Emulsionen. Weiter werden bei beiden Emulsionen mit steigenden Drehfrequenzen der Dispergierpumpe und steigendem Massenanteil Monomer kleinere Tropfendurchmesser im Bereich von unter 500 nm erhalten.

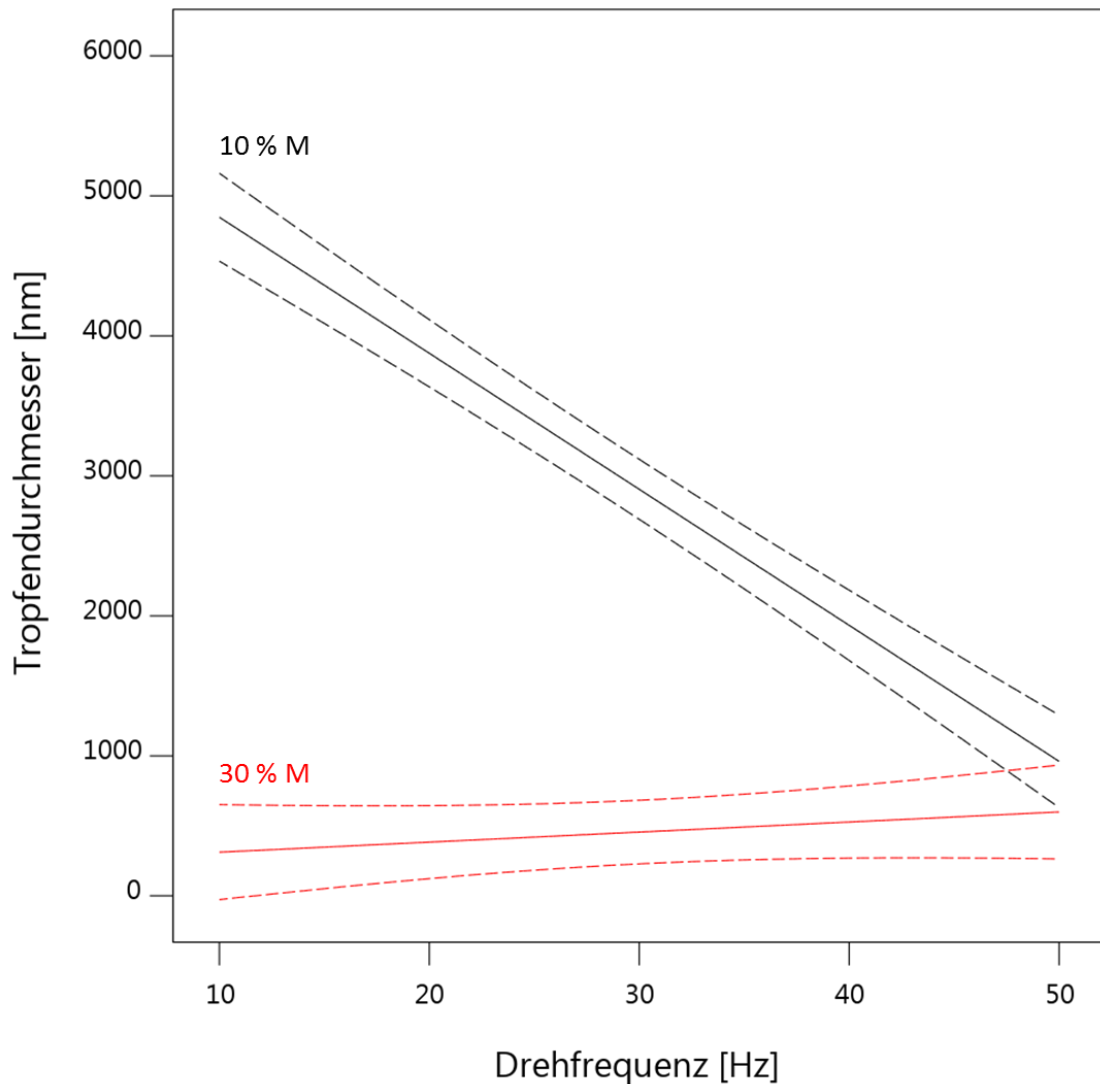


Abbildung 6.16: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser [nm] der Styrol-Emulsionen gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe 2 [Hz] bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent (% M).

Diese beiden Parameter sowie die Wechselwirkung zwischen beiden mit jeweils einem p-Wert von < 0.0001 (s. Kap. 9.3, Tab. 9.16 und 9.17) haben demzufolge einen signifikanten Einfluss auf die Erstellung der Tropfengrößen in den einzelnen Emulsionen. Wie schon im *Screening* und im darauf aufbauenden Versuchsplan hat auch in dem Modell (inklusive der Messwerte aus vorherigen Versuchen) zur Erstellung der Tropfengrößen in den Emulsionen der untersuchte Emulgatoranteil keinen signifikanten Einfluss. Ebenso zeigt sich, dass bei einem Massenanteil des Monomers von 30 % die Drehfrequenz der Dispergierpumpe an 10 Hz nur einen sehr kleinen Einfluss ausübt, was in Kapitel 6.3.2 anhand Abbildung 6.12 (Seite 98) bereits anhand des auf den Monomeranteil bezogenen Emulgatoranteil diskutiert wurde.

Mit *Design Expert* ist es möglich eine sogenannte *Desirability*-Auftragung (Erwünschtheits-Auftragung) zu erstellen. Dabei handelt es sich um eine Verfahrensoptimierung, in der das Modell Vorhersagen bezüglich der Einstellungen für die gewünschte definierte Zielgröße trifft. Eine Erwünschtheit von $b = 1$ dem Maximalwert entspricht dem gewünschten Wert für die gewählte Zielgröße. In Abbildung 6.17 und 6.18 sind die *Desirability*-Auftragungen für die Styrol-Emulsion mit einem Zielwert für die Tropfengröße von 400 nm bzw. für die BA-Emulsionen mit einem Zielwert für die Tropfengröße von 800 nm gezeigt. Die roten Bereiche kennzeichnen jeweils den Bereich mit einer Erwünschtheit von $b = 1$ und damit die Einstellungen von der Drehfrequenz der Dispergierpumpe und dem Massenanteil des jeweiligen Monomers in Prozent, die zur gewünschten Tropfengröße führen.

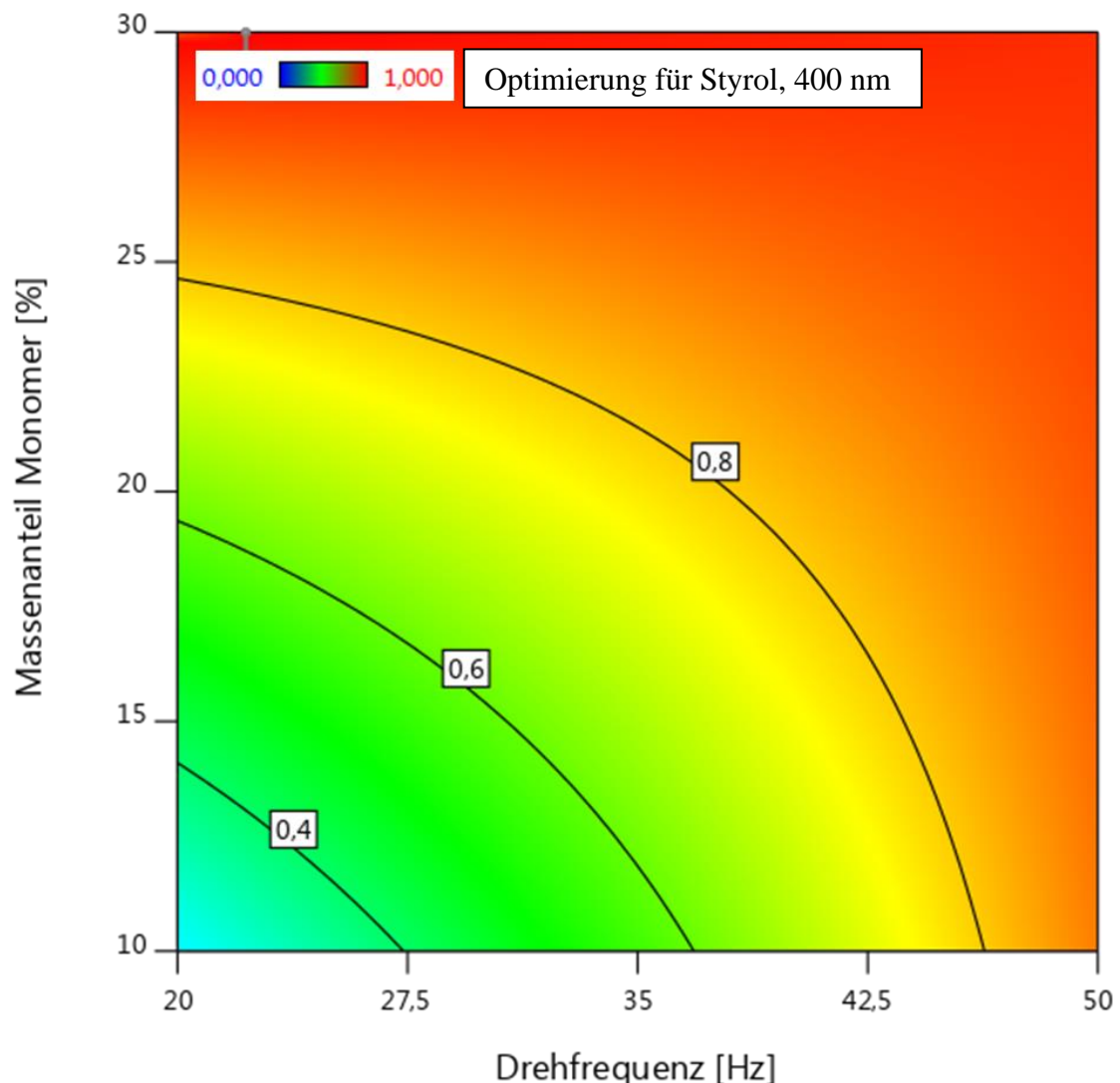


Abbildung 6.17: *Desirability*-Auftragung für die Styrol-Emulsionen für eine durchschnittliche Tropfengröße von 400 nm in Abhängigkeit der Drehfrequenz [Hz] und des Massenanteils Monomer [%]. Je näher der Wert an $b = 1$ liegt (roter Bereich), desto eher ist die Zielgröße der Optimierung erfüllt.

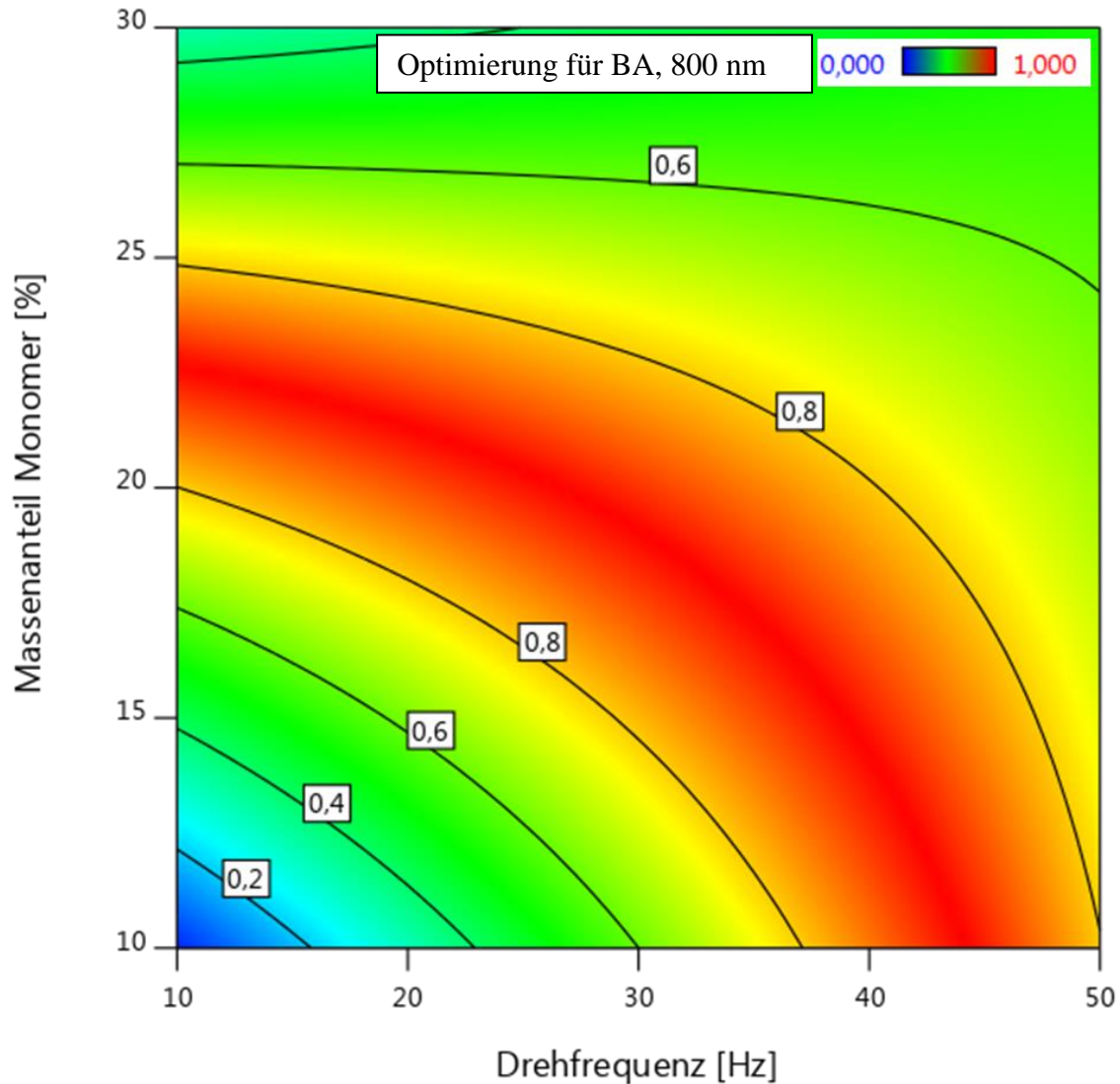


Abbildung 6.18: *Desirability*-Auftragung für die BA-Emulsionen für eine durchschnittliche Tropfen­größe von 800 nm in Abhängigkeit der Drehfrequenz [Hz] und des Massenanteils Monomer [%]. Je näher der Wert an $b = 1$ liegt (roter Bereich), desto eher ist die Zielgröße der Optimierung erfüllt.

Der Wert für die Erwünschtheit b liegt für eine minimale Tropfen­größe von 400 nm in der Styrol-Emulsion bei 1 bei der maximalen Drehzahl der Dispergierpumpe von 50 Hz sowie bei einem Massenanteil Monomer von 30 % (Abb. 6.17). Sind etwas größere Tropfen von 800 nm gewünscht wie in Abbildung 6.18 in einer BA-Emulsion ist die Spanne innerhalb der signifi­kanten Parameter größer und ermöglicht ein größeres Spektrum an Einstellungskombinationen die zum gewünschten Ergebnis führen. Die Tropfen­größe von 800 nm kann beispielsweise entlang des roten Bereiches in der Abbildung erzielt werden. Es sind mehrere Kombinationen zwischen der Drehfrequenz der Dispergierpumpe sowie dem Massenanteil des Monomers in

Prozent möglich. Dies bestätigt nochmals die signifikante Wechselwirkung dieser zwei Parameter bei der Erstellung der gewünschten Tropfengrößen. Außerdem erlaubt es, auf weitere Parameter zu optimieren beziehungsweise einen Parameter wie den Monomergehalt festzulegen und nur anhand der Drehfrequenz die Teilchengröße zu bestimmen.

Anhand der Vorschläge aus dem Optimierungsverfahren und den *Desirability*-Auftragungen wurde eine Validierung der beiden Modelle durchgeführt. Für die Styrol-Emulsion wurde eine Drehfrequenz der Dispergierpumpe von 50 Hz und ein Massenanteil Monomer von 30 % gewählt. Für die BA-Emulsion wurden 30 Hz als Drehfrequenz der Dispergierpumpe festgelegt und damit entsprechend ein Massenanteil Monomer von 19 %. Da beide Modelle dem Massenanteil Emulgator keine Signifikanz zusprechen wurde für beide Emulsionen ein Massenanteil Emulgator von 5 % bezogen auf das jeweilige Monomer festgelegt, da es sich bei dem Wert um den ökonomisch günstigsten Wert handelt. Die Proben der erzeugten Emulsionen wurden einheitlich gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 mittels DLS vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.11 für beide Monomere aufgeführt.

Tabelle 6.11: Validierung der erhaltenen Modelle. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt. Prozentangabe = Massenanteil.

Monomer	Parameter	Modell-Vorhersage	Experimentelle Bestimmung
BA	30 Hz, 19 % BA	800 nm	837 ± 69 nm
Styrol	50 Hz, 30 % S	400 nm	337 ± 22 nm

Die experimentelle Bestimmung der Größe der Emulsionstropfen stimmt mit der vorhergesagten Tropfengröße des Modells unter Berücksichtigung des Methodenfehlers der DLS sehr gut überein. Damit wurden die Modelle bestätigt und konnten in den weiteren Versuchen eingesetzt werden. In den weiteren Versuchen fanden auch durch die Anwendung der Modelle zur gezielten Einstellung der Tropfengrößen in den Emulsionen weitere Validierungen und wiederholte Bestätigung dieses Modells durch weitere DLS Messungen statt.

6.4 Emulsionspolymerisation von S/BA im gewickelten Rohrreaktor

In Kapitel 6.3.1 bis 6.3.4 wurde der Einfluss der Versuchsparameter und der Dispergierpumpe auf die Herstellung der Emulsionstropfen untersucht. Nun soll die anschließende Polymerisation der Emulsionstropfen im gewickelten Rohrreaktor untersucht werden. Ziel war es den Einfluss der Versuchsparameter auf den Umsatz zu untersuchen. Der Einfluss der Wickelgeometrie des Reaktors wird in Kapitel 6.5 diskutiert. Der Einfluss der Größe der Emulsionstropfen wird in Kapitel 6.6 diskutiert.

Bei dem von RETUSCH^[3] verwendeten System dienten unter Vakuum destilliertes Styrol und *n*-Butylacrylat (BA) als Monomere, Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) als Emulgator und Ammoniumperoxodisulfat (APS) als Initiator. Es wurde bei Verweilzeiten von bis zu 12 Minuten polymerisiert. Die Halbwertszeit des von RETUSCH^[3] verwendeten Initiators APS ($t_{1/2,10h} = 69\text{ °C}$) ist bei 87 °C mit einer Stunde angegeben^[124]. Experimentelle Daten zu einem Bereich von Minuten wurden nicht gefunden. Da bei Verweilzeiten von 2 Minuten und weniger und einer Reaktionstemperatur von maximal 90 °C keine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators APS zu erwarten ist, wurde der Initiator VA-044 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid) verwendet, der bei den Temperaturen ($t_{1/2,10h} = 44\text{ °C}$ ^[125]) eine deutlich höhere Zerfallsgeschwindigkeit hat. Als kontinuierliche Phase wurde demineralisiertes und entgastes Wasser eingesetzt.

Bei Untersuchungen zum Umsatz der Polymerisationsreaktion können viele weitere verschiedenen Parameter Einfluss haben. Um einen Überblick über die Einflüsse der Parameter zu erhalten und die Anzahl der Parameter auf die signifikanten Einflussgrößen zu begrenzen, wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt. In diesem umfassenden *Screening* sollten neun Parameter untersucht werden. Sie sind mit den untersuchten Modellgrenzen in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Die erstellte statistische Versuchsreihe umfasste 35 Versuche. Diese sind mit den jeweiligen Einstellungen bezüglich der einzelnen Parameter (s. Kap. 9.3, Tab. 9.18) sowie mit den Ergebnissen der Zielgröße (s. Kap. 9.3, Tab. 9.19) Umsatz im Anhang tabellarisch aufgeführt. Die einzelnen Proben wurden nach 2, 5 und 8 Verweilzeiten in der Anlage genommen und mit vorgelegter wässriger Mequinol-Lösung und anschließendem Kühlen im Eisbad terminiert.

Die maximale Anzahl der Stangen und die maximale Länge des Reaktors sind durch den Raumanspruch begrenzt. Die Grenzen des Massendurchsatzes ergeben sich aus den Limitierungen durch die gravimetrische Steuerung und der Pumpen (s. Kap. 5.1). Die höchste Temperatur

wurde auf 90 °C festgelegt, um signifikant unter dem Siedepunkt von Wasser zu bleiben (Dampfdruck von Wasser bei 90 °C: 0.53 bar).

Tabelle 6.12: Untersuchte Grenzen in der Versuchsreihe bezüglich der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes bezogen auf das Monomer.

untersuchter Einflussfaktor	Grenzen
Stangenanzahl	7 – 15
Länge des gewickelten Rohrreaktors [m]	9 – 21
Reaktorvolumen [mL]	28 – 66
Monomergehalt [%]	10 – 50
Verhältnis S/BA	30/70, 50/50, 70/30
Emulgatorgehalt [%]	5 – 10
Initiatorgehalt [%]	0.4 – 1.0
Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	0 – 50
Massendurchsatz [g/s]	0.6 – 2.0
Temperatur [°C]	50 – 90

Es wurde jeweils Proben nach 2, 5 und 8 mittleren Verweilzeiten im Rohrreaktor genommen. Der Umsatz wurde gravimetrisch mittels Mikrowellentrocknung gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 bestimmt. Die erhaltenen Umsätze in Abhängigkeit von der Verweilzeit nach der die Probe gezogen wurde sind im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.19) aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Umsatz von 2 auf 5 mittlere Verweilzeiten zunimmt, von 5 auf 8 mittlere Verweilzeiten es jedoch kaum Änderungen im Umsatz gibt. Damit ist der stationäre Zustand in der Anlage nach 5 mittleren Verweilzeiten weitestgehend erreicht und nach diesen 5 mittleren Verweilzeiten können repräsentative Proben für die Analytik genommen werden.

Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte wurde für das Model bezüglich des Umsatzes der Reaktion eine sehr gute Anpassungsgenauigkeiten ($R^2_{\text{adj}} = 0.9406$ und $R^2 = 0.9784$) erhalten. Die Zielgröße Umsatz wurde nicht transformiert. Die vollständige Beschreibung des Modells mit allen relevanten p-Werten und VIF-Werten der einzelnen Einflussgrößen, den Lack of fit-Werten und der einzelnen R^2 -Werten sowie den tatsächlichen und codierten Faktoren der

Modelle, welche bei der Auswertung der Versuchsreihen erhalten wurden, ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.20) ausführlich aufgeführt.

Als sehr signifikante Parameter (p -values < 0.0001) wurden die Länge des gewickelten Rohrreaktors, der Massendurchsatz, die Temperatur sowie der Massenanteil an Emulgator bestimmt. Signifikante p -values von weniger als 0.03 wiesen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe, der Massenanteil Monomer, das Styrol/BA-Verhältnis sowie mehrere zweifach-Wechselwirkungen zwischen den Hauptfaktoren, die im Anhang einzeln aufgeführt sind, auf. Der Einflussfaktor Stangenanzahl liegt im nicht signifikanten Bereich. Da es sich um einen teilfaktoriellen Versuchsplan mit im Vergleich zur Anzahl der Faktoren wenigen Versuchen handelt, wird in Kapitel 6.5.2 der Parameter Stangenanzahl nochmal gesondert bezüglich des Umsatzes der Emulsionspolymerisation betrachtet.

Der Einfluss des Initiatoranteils ist nicht signifikant. Die betrachteten Grenzwerte reichen zum Initiieren der Polymerisation demzufolge aus. Dies ist aufgrund der sogenannten 0,1-Kinetik auch zu erwarten.^[126] Bei dem Fall einer sehr viel geringeren Austrittsgeschwindigkeit der Radikale im Vergleich zur Eintrittsgeschwindigkeit, startet die Polymerisation bei Eintritt eines Radikals in ein Latexteilchen. Tritt ein zweites Radikal in das Latexteilchen, bricht dieses wegen der im Vergleich zur Polyreaktion hohen Abbruchgeschwindigkeit die Reaktionskette durch z. B. Rekombination sofort ab. Da die Austrittsgeschwindigkeit hier vernachlässigt werden kann, enthält das Latexteilchen immer abwechselnd ein Radikal oder kein Radikal. Im Zeitmittel gilt ein halbes Radikal. Ist also ausreichend Initiator vorhanden (> 0.4 % bezogen auf Monomer bei gegebenen Temperaturen) führt eine höhere Initiatorkonzentration nicht mehr zu einer erhöhten Polymerisierungsgeschwindigkeit.

Mit den aus der umfassenden Versuchsreihe als relevant ermittelten Parametern sollte ein weiterer statistischer Versuchsplan zur weiteren Optimierung erstellt werden. Hierbei wurden jedoch nicht alle signifikanten Parameter nochmals in ihren Grenzen abgefahren. Die Temperatur wurde auf 90 °C festgelegt, da die Polymerisation bei 90 °C Temperaturen die höchsten Umsätze lieferte. Ebenso lieferte der längste gewickelte Rohrreaktor (höchste Volumen) höhere Umsätze, sodass diese auf 21 m festgelegt wurde. Der Initiatorgehalt wurde dementsprechend auf einen Massenanteil von 1 % und das Verhältnis Styrol/BA auf $30/70$ gesetzt.

Die neue Versuchsreihe bestand aus den vier Parametern Massendurchsatz, Frequenz, Monomer- und Emulgatorgehalt und beinhaltete 19 Versuche. Die Modellgrenzen für die einzelnen Parameter wurden den Ergebnissen der vorhergegangenen Versuchsreihe entsprechend angepasst. Die Obergrenze für den Massenanteil Monomer wurde von 50 % auf 30 % herabgesetzt.

Ebenso wurde die Obergrenze des Massendurchsatzes von 2.0 g/s auf 1.4 g/s gesenkt. Die Untergrenze der Drehfrequenz der Dispergierpumpe wurde auf 10 Hz erhöht. Der Emulgatoranteil blieb unverändert. In Tabelle 6.13 sind die angepassten Modellgrenzen für die vier Parameter aufgeführt.

Tabelle 6.13: Modellgrenzen in der Versuchsreihe bezüglich der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor mit den vier als wichtigsten eingestuften Parametern. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes bezogen auf das Monomer.

Einflussfaktor	Grenzen
Monomergehalt [%]	10 – 30
Emulgatorgehalt [%]	5 – 10
Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	10 – 50
Massendurchsatz [g/s]	0.6 – 1.4

Die Einstellungen der einzelnen Versuche finden sich im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.21). Die einzelnen Proben wurden nach dem Einstellen des stationären Zustandes nach 5 Verweilzeiten in der Anlage genommen und mit vorgelegter wässriger Mequinol-Lösung und anschließendem Kühlen im Eisbad terminiert. Der Umsatz wurde gaschromatographisch und gravimetrisch mittels Mikrowellentrocknung gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.4 bestimmt.

Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte wurde für das Model bezüglich des mittels Gravimetrie bestimmten Umsatzes der Reaktion eine ausreichend gute Anpassungsgenauigkeiten ($R^2_{\text{adj}} = 0.9326$ und $R^2 = 0.9475$) erhalten. Die Zielgröße Umsatz wurde nicht transformiert. Die vollständige Beschreibung des Modells mit allen relevanten p-Werten und VIF-Werten der einzelnen Einflussgrößen, den Lack of fit-Werten und der einzelnen R^2 -Werten sowie den tatsächlichen und codierten Faktoren der Modelle, welche bei der Auswertung der Versuchsreihen erhalten wurden, ist im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.22) ausführlich aufgeführt.

Als ausschlaggebende und signifikante Parameter bezüglich des Umsatzes konnten der Massendurchsatz, der Emulgator- und der Monomeranteil sowie die Wechselwirkung zwischen dem Emulgator- und Monomeranteil bestimmt werden. Die Drehfrequenz der Dispergierpumpe, die die Größe der Emulsionsgröße vor der Polymerisation beeinflusst, hat keinen Einfluss auf den Umsatz nach der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor. Das bedeutet, dass in dem untersuchten Versuchsraum die Stärke des Einflusses der Drehfrequenz

gegenüber den anderen Einflussgrößen so klein ist, dass sie gegenüber dem Modellfehler nicht signifikant ist.

In Abbildung 6.19 und 6.20 ist das Modell in Form der erhaltenen Umsätze in Prozent gegen den Massenanteil Monomer in Prozent bei unterschiedlichen Massendurchsätzen in g/s und unterschiedlichen Massenanteilen Emulgator in Prozent aufgetragen.

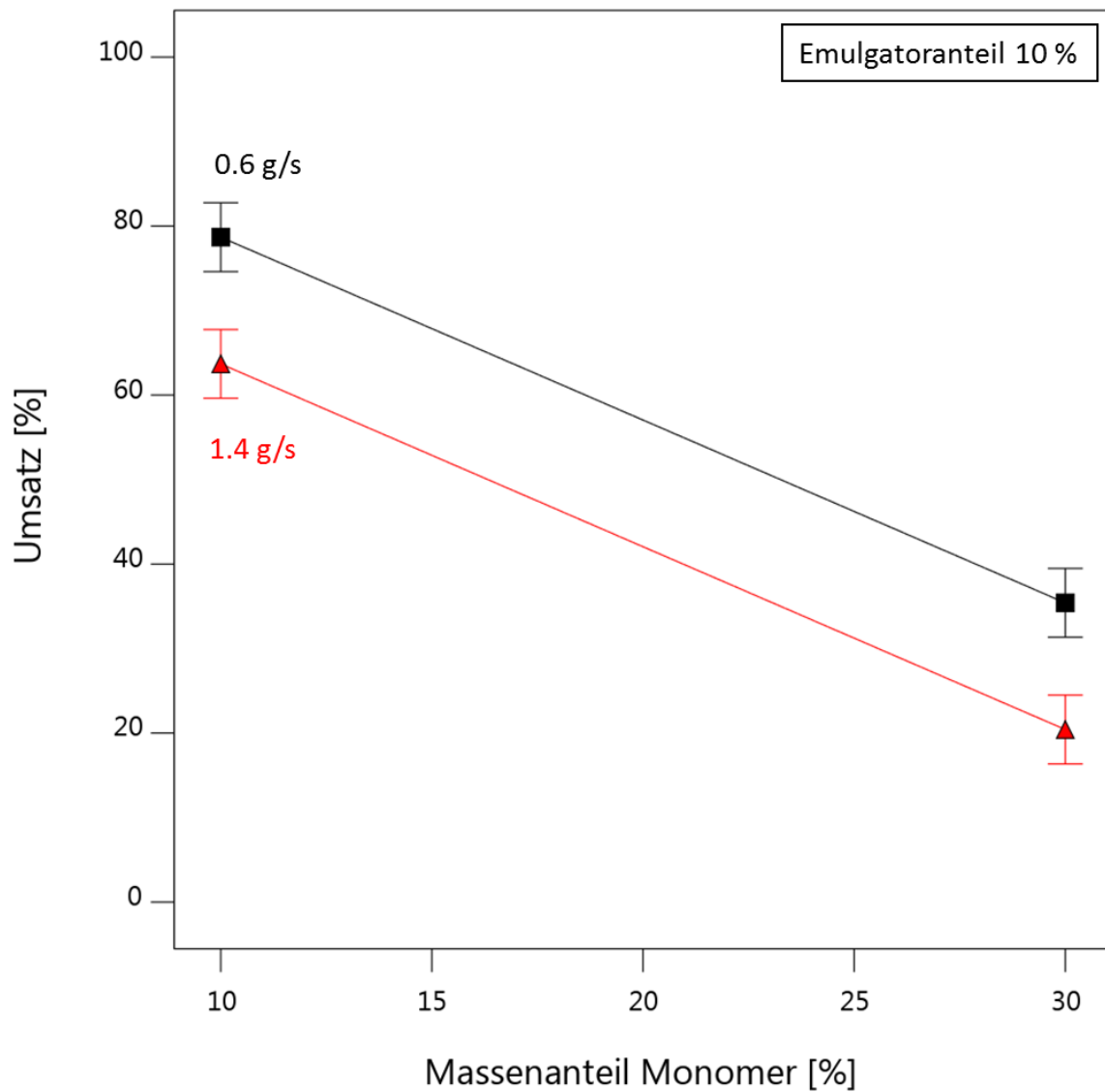


Abbildung 6.19: Auftragung des Umsatzes [%] gegen den Massenanteil Monomer [%] bei unterschiedlichen Massendurchsätzen (0.6 g/s und 1.4 g/s) und einem Massenanteil Emulgator von 10 % bezogen auf das Monomer.

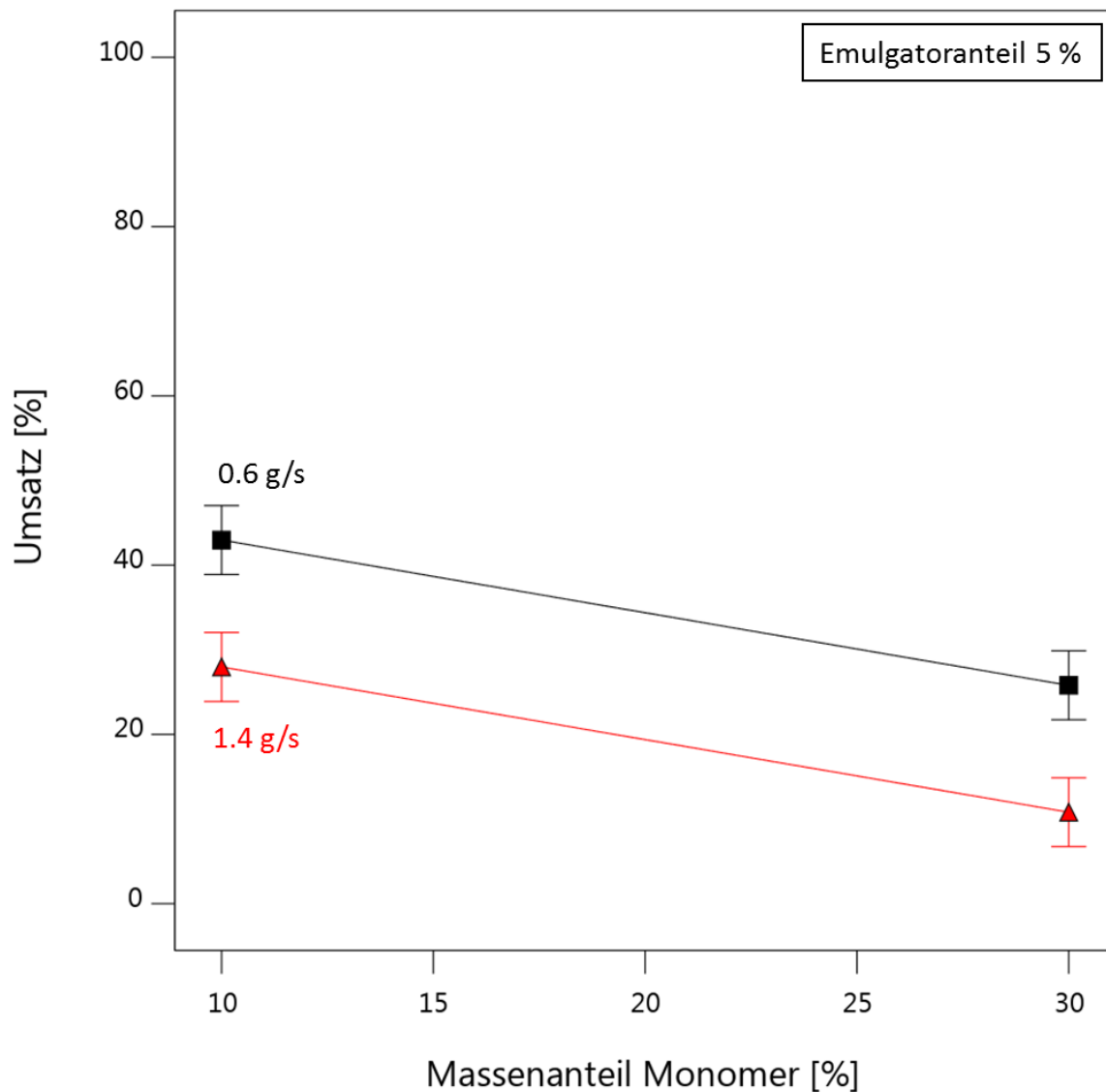


Abbildung 6.20: Auftragung des Umsatzes [%] gegen den Massenanteil Monomer [%] bei unterschiedlichen Massendurchsätzen (0.6 g/s und 1.4 g/s) und einem Massenanteil Emulgator von 5 % bezogen auf das Monomer.

Während in Abbildung 6.19 der Umsatz bei hohem Emulgatorgehalt einem steilen Verlauf über dem Monomeranteil folgt (größerer Einfluss des Monomeranteils bei höherem Emulgatoranteil), ist er im Vergleich in Abbildung 6.20 bei geringem Emulgatorgehalt flacher. Dies sagt aus, dass bei geringerem Emulgatorgehalt, der Einfluss des Monomeranteils auf den Umsatz kleiner ist (s. Abb. 6.19) als bei höherem Emulgatorgehalt (s. Abb. 6.19). Wie zu erwarten nimmt der Umsatz mit geringerem Massendurchsatz (0.6 g/s) zu, da die Reaktion so eine längere hydrodynamische Verweilzeit und damit verbunden auch eine längere Reaktionszeit im gewickelten Rohrreaktor hat.

Weiter erhöht sich der Umsatz bei sinkendem Monomergehalt und steigendem Emulgatorgehalt. Bei höherem Emulgatorgehalt liegen kleinere Emulsionstropfen vor, die eine höhere spezifische Oberfläche haben, durch die mehr Monomer in die wässrige Phase transportiert werden kann. Zudem werden mehr Mizellen gebildet, in denen mit einer 0,1-Kinetik polymerisiert werden kann.

Dass der Umsatz mit steigendem Monomergehalt geringer ist, ist im Hinblick darauf, dass der Emulgatoranteil und Initiatoranteil auf den Massenanteil Monomer bezogen sind und näherungsweise eine 0,1-Kinetik vorliegt, nicht zu erwarten. Zudem ist bei höherem Monomeranteil der Anteil der wässrigen Phase kleiner, sodass im Verhältnis zur wässrigen Phase mehr Emulgator vorliegt, der sich positiv auf den Umsatz auswirkt. Zudem wurde in Kapitel 6.3.4 gezeigt, dass bei mehr Monomergehalt die Emulsionstropfen kleiner sind, sodass eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Es wäre außerdem zu erwarten, dass bei höherem Monomeranteil die mittlere Wärmekapazität der Emulsion kleiner und ein schnelleres Aufwärmen der Reaktionsmasse stattfindet. Dies wurde im Zusammenhang mit der Untersuchung verschiedener Reaktorlängen in Kapitel 6.5.2 untersucht und festgestellt, dass das Aufwärmen auf Reaktionstemperatur im Vergleich zur Verweilzeit sehr klein ist. Dies kann also den Einfluss des Massenanteil Monomers auf den Umsatz nicht ausreichend erklären.

Eine Erklärung könnte in dem verwendeten Initiator liegen, der bei Zersetzung Stickstoff freisetzt. Bei einem Reaktorvolumen von 66 mL befinden sich etwa 66 g Reaktionsmasse im gewickelten Schlauch. Davon sind 30 % Monomer und davon wiederum 1 % Initiator, also ca. 0,2 g Initiator. Wenn die Arrhenius-Beziehung, dass alle 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt wird, herangezogen wird, dann wird die Halbwertszeit von VA-044 bei 90 °C auf 30 Minuten (mit unbekanntem Fehler) geschätzt. Bei 2 Minuten Reaktionszeit sind geschätzt 3 % der Masse des Initiators zerfallen. Mit einer Molmasse von VA-044 von 286,8 g/mol und einem molaren Volumen von etwa 25 L/mol ergibt sich eine gebildete Stickstoffmenge von etwa 0,5 mL. Dieser grob geschätzte Anteil ist nicht klein genug, um auszuschließen, dass austretender gasförmiger Stickstoff die Reaktionszeit verkürzt, weil sie die Reaktionsmasse aus dem Reaktor verdrängt. Der Effekt wird mit steigendem Monomeranteil größer. Der Innendruck im Reaktor wurde nicht gemessen. Die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser ist sehr viel kleiner, sodass im Reaktionsvolumen von 66 mL Stickstoff in der Größenordnung von 1 mg gelöst ist. Zudem ist die Reaktionslösung durch das vorherige austreiben von Sauerstoff bereits mit Stickstoff gesättigt.

Ein weiterer Aspekt ist, dass bei hohem Massenanteil Monomer und darauf bezogenem Emulgatoranteil der absolute Massenanteil des Emulgators in der wässrigen Phase im Vergleich sehr hoch ist. Dies führt dazu, dass die Viskosität des Reaktionsmediums sehr deutlich ansteigt. Die wässrige Phase vor der Mischung in der Dispergierpumpe hatte eine Viskosität etwa unterhalb der von Speiseöl. Diese erhöhte Viskosität kann einen Einfluss auf den Stofftransport in der Reaktionsmischung haben, wobei dieser Effekt mit steigendem Monomergehalt größer wird. Zudem verändern sich die Strömungsbedingungen und die Durchmischung im Reaktor mit der Viskosität. Bei der Reynoldszahl ist die Viskosität im Nenner, sodass bei steigender Viskosität, aber gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit die Reynoldszahl kleiner wird. (vergl. Kap. 6.1, Gl. 6.2.). Dieser Einfluss findet analog dazu auch bei der Dean-Zahl statt, die zur Reynoldszahl proportional ist. Bei höherer Viskosität verringert sich also auch die Dean-Zahl, die ein Maß für die Durchmischung durch Dean-Wirbel sind.

Der Einfluss der erhöhten Viskosität darauf, unter welchen Bedingungen die kritische Reynoldszahl überschritten wird, sollte in zukünftigen Versuchen untersucht werden.

Zudem liegt bei einem hohen Massenanteil Monomer ein geringerer Anteil der flüssigen Phase vor. Die Polymerisation findet jedoch in Mizellen in der wässrigen Phase statt. Daher ist zu erwarten, dass der Umsatz bezogen auf den Monomeranteil kleiner wird, wenn der Monomeranteil größer wird, jedoch die wässrige Phase kleiner wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der absoluten Anzahl der Mizellen in der wässrigen Phase abhängig, jedoch steigt – bezogen auf das Volumen der wässrigen Phase – die Menge der zu polymerisierenden Monomermoleküle. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung des effektiven Reaktionsvolumens bei gleichzeitig höherer Beladung mit Monomer.

Die Versuchsreihe hat ergeben, dass bei Monomergehalten von 10 – 30 % Massenanteil und Emulgatoranteilen 5 – 10 % und Massendurchsätzen von 0.6 – 1.4 g/s Emulsionspolymerisationen mit Umsätzen von 13.5 bis 84.6 % durchgeführt werden können. Die höchsten Umsätze wurden bei 10 % Massenanteil Monomer erhalten, weswegen dieser Anteil in den folgenden Versuchen verwendet wurde.

Die Ergebnisse sollten im Hinblick auf die oben gemachten Argumente über den Einfluss des Monomergehalts auf den Umsatz durch Simulation z.B. mit Predici mechanistisch überprüft werden.

6.5 Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf die Emulsionspolymerisation von S/BA

6.5.1 Einfluss der Geometrie der Wicklung auf das Verweilzeitverhalten des gewickelten Rohrreaktors

Die spezielle von der BASF patentierte Wickeltechnik^[2] wurde entwickelt, um zum Rohrreaktor zusätzliche Krümmungen hinzuzufügen. Diese zusätzlichen Krümmungen sollen durch dann auftretende Dean-Wirbel zu einer zusätzlichen radialen Durchmischung und damit einem ausgeprägterem *plug-flow* im Rohrreaktor führen. Im Vergleich zum BASF Aufbau wurden zusätzlich „mehr Stangen“ verwendet (s. Abb. 6.26, Seite 128), um eine höhere Menge an Krümmungen pro Reaktorlänge zu erhalten und den Einfluss der Menge an zusätzlichen Krümmungen auf das Verweilzeitverhalten zu untersuchen.

Der gewickelte Rohrreaktor wurde hinsichtlich seines Verweilzeit- und Strömungsverhaltens untersucht. Dafür wurde die Verweilzeitverteilung in Form der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ und der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ ermittelt sowie neben der mittleren Verweilzeit τ auch die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds Re , Dean De und Bodenstein Bo berechnet. Alle Messungen wurden jeweils bei unterschiedlichen Wicklungsgeometrien des Rohrreaktors durchgeführt. Der PTFE-Schlauch wird jeweils lückenlos nach der patentierten Wickeltechnik^[2] alternierend um 7, 11 oder 15 Metallstangen gewickelt (s. Kap. 5.1). Die Reaktorlänge betrug jeweils 21 m.

Zur Charakterisierung der einzelnen Wicklungsgeometrien des gewickelten Rohrreaktors wurden analoge Durchlaufkonduktometer des Typs *TetraCon DU/T* der Firma *WTW* und *LF530* der Firma *WTW* (Volumen bis zum Messpunkt ca. 6 mL) sowie das Konduktometer *703* der Firma *Knick GmbH & Co KG* mit einer Auflösung von 0.1 s^{-1} eingesetzt. Als *Tracer* diente eine 0.05 M wässrige Kaliumchlorid-Lösung. Die Datenaufnahme erfolgte computergestützt. Das Verweilzeit- und Strömungsverhalten sowie die mittlere Verweilzeit wurden bei vier unterschiedlichen Massendurchsätzen (0.6 g/s, 0.8 g/s, 1.0 g/s und 1.4 g/s) und drei unterschiedlichen Wicklungsgeometrien (7, 11 und 15 Stangen) jeweils drei Mal für jede Einstellung ermittelt. Die Zugabe der Kaliumchlorid-Lösung erfolgte über eine der vier Förderpumpen, um ein sprunghaftes Eingangssignal und damit als Antwortsignal die sogenannte F-Kurve zu erhalten (s. Kap. 4.2). Anschließend wurden die Signale mittels des Programms *OriginPro 9.1G* um den gerätespezifischen Proportionalitätsfaktor des Geräts, den sogenannten K-Wert korrigiert, der

in diesem Fall 0.725 beträgt, sowie basislinienkorrigiert. In Abbildung 6.21 sind das basislinienkorrigierte Eingangs- und Ausgangssignal der Leitfähigkeitsmessung gegen die Zeit bei einer alternierenden Wicklung um 7 Stangen für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s beispielhaft gezeigt.

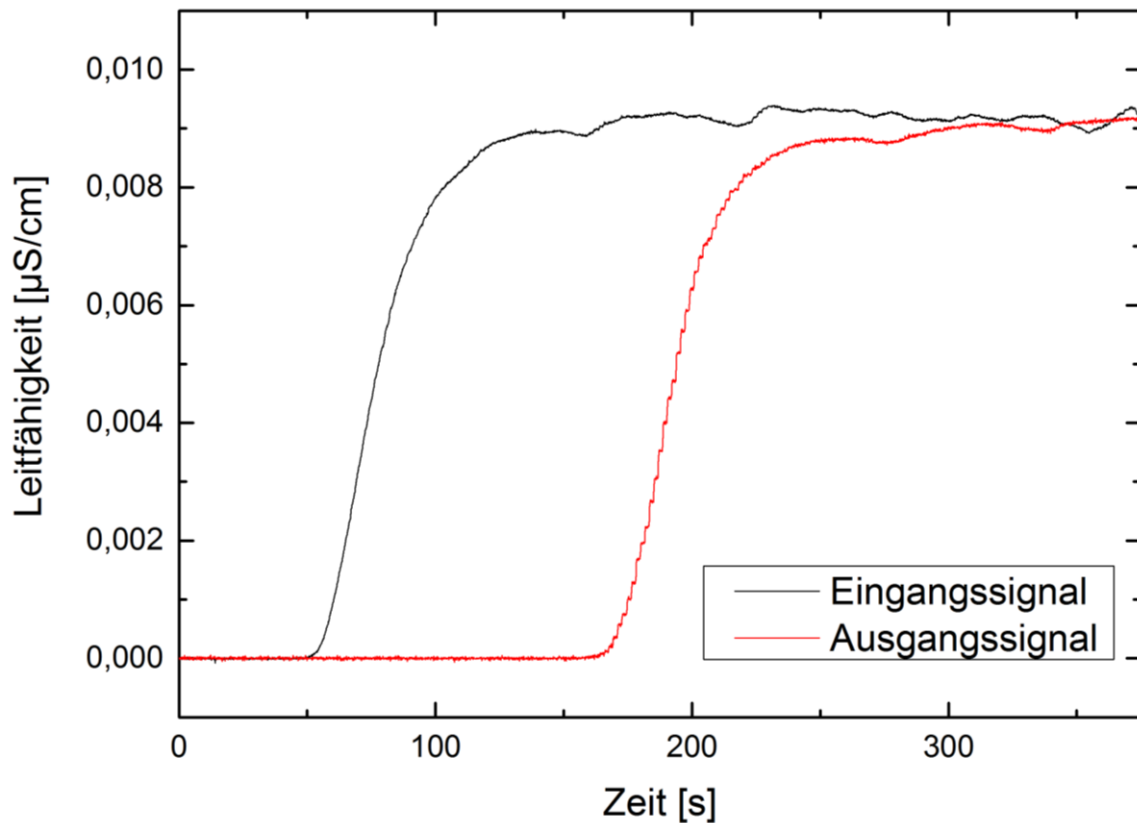


Abbildung 6.21: Beispielhaftes Ein- und Ausgangssignal einer Leitfähigkeitsmessung gegen die Zeit des gewickelten Rohrreaktors bei einer alternierenden Wicklung um 7 Stangen für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s.

Wenn der *Tracer*-Strom wieder durch Wasser ersetzt wird, vereinen sich die die Signale wieder auf der Basislinie und es werden zwei Signale gleicher Fläche erhalten (s. Kap. 9.3, Abb. 9.10). Durch Integration der so erhaltenen Eingangs- und Ausgangssignale wurde jeweils die Fläche unter dem jeweiligen Signal bestimmt, welche dem Abgleich der am Eingang und der am Ausgang detektierten *Tracermenge* dient. Die Wiederfindungsrate der eingesetzten Menge der wässrigen Kaliumchlorid-Lösung beträgt bei Betrachtung aller durchgeführten Messungen $99.5 \pm 0.4 \%$.

Um den Beginn des Ausgangssignals auf der Abszisse zu bestimmen, wird analog zu der Auswertung des Verweilzeitverhaltens der Dispergierpumpe (s. Kap. 6.1) an dem Eingangssignal

eine Schwerpunktsanalyse durchgeführt. Dies ist notwendig, da das Eingangssignal keine genügend gute Sprungfunktion darstellt. Für die Schwerpunktsanalyse wird der Wendepunkt der Anstiegskurve des Eingangssignals mittels Flächenbestimmung ermittelt. Der Zeitpunkt dieses Wende- bzw. Schwerpunktes entspricht dem Beginn des Ausgangssignals auf der Abszisse. Wird das damit mit einem zeitlichen Beginn und einem zeitlichen Ende definierte Ausgangssignal bzw. die F-Kurve auf den Wert 1 normiert, entspricht sie der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$. Differenzieren und Glätten mittels der Methode eines schnellen Fouriertransformationsfilters von $F(t)$ liefert schließlich die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$. Diese ist für den gewickelten Rohrreaktor bei einer alternierenden Wicklung um 7, 11 und 15 Stangen für einen Massendurchsatz von 1.0 g/s in Abbildung 6.22 dargestellt.

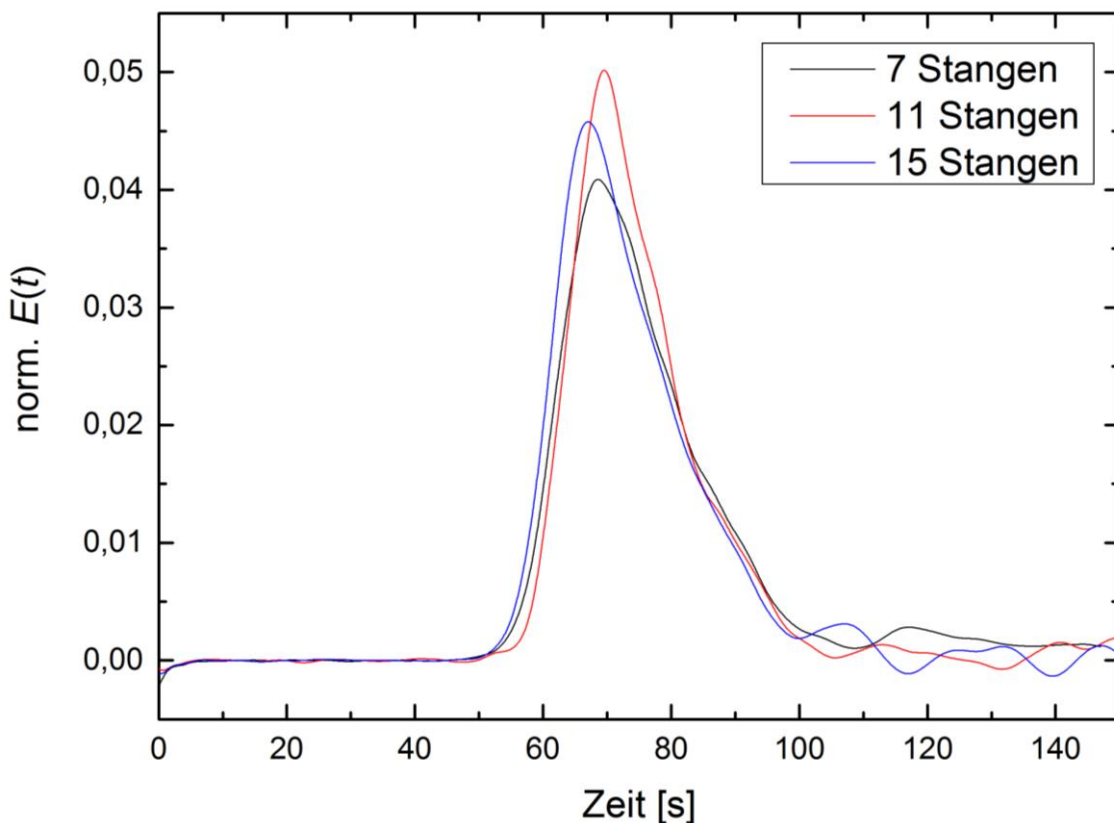


Abbildung 6.22: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ des gewickelten Rohrreaktors gegen die Zeit bei einer alternierenden Wicklung um 7, 11 und 15 Stangen für einen Massendurchsatz von 1.0 g/s.

Die einzelnen Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$ weisen bei den alternierenden Wicklungen des Rohrreaktors um 7, 11 und 15 Stangen in ihren Verläufen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Verläufe sind abgesehen von Abweichungen im Rahmen der Fehlergenauigkeit

deckungsgleich. In allen drei Fällen besitzt $E(t)$ einen grob symmetrischen Verlauf. Bei einem Massendurchsatz von 1.0 g/s kommt es somit zu keinen Kurzschlüssen oder Ähnlichem im Strömungsverhalten durch den gewickelten Rohrreaktor bei allen Stangenanzahlen. Unterschiede in den Verweilzeitverteilungen sind bei der Auftragung der einzelnen Massendurchsätze bei jeweils einer Stangenanzahl zu erkennen. In Abbildung 6.23 sind die einzelnen Massendurchsätze für eine Stangenanzahl von 15 dargestellt.

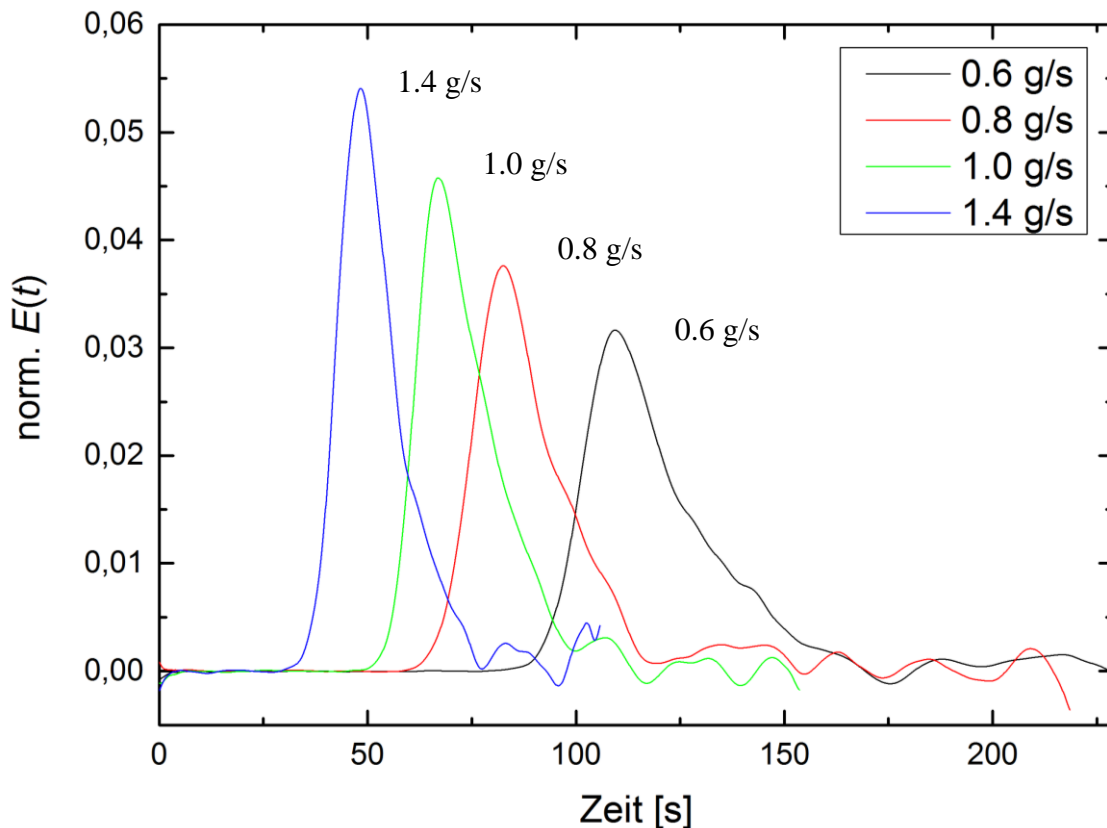


Abbildung 6.23: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gegen die Zeit des gewickelten Rohrreaktors für die einzelnen Massendurchsätze bei einer alternierenden Wicklung des Rohrreaktors um 15 Stangen.

Wie zu erwarten, verschiebt sich das Maximum der Verweilzeitkurve bei geringeren Massendurchsätzen nach rechts zu längeren mittleren Verweilzeiten. Mit geringeren Massendurchsätzen verbreitert sich die Verweilzeitkurve und wird unsymmetrischer (geringes *Tailing*), da weniger *Plug-Flow* vorliegt. Zur Erklärung des auftretenden *Tailings* muss die Bauart der angeschlossenen Leitfähigkeitsmesszellen berücksichtigt werden, sodass keine nur auf den Reaktor bezogene Aussage möglich ist. Das in den Abbildungen 6.22 und 6.23 dargestellte Verweilzeitverhalten stimmt für alle untersuchten alternierenden Wicklungen des Rohrreaktors um 7, 11

und 15 Stangen sowie für alle untersuchten Massendurchsätze (0.6 g/s, 0.8 g/s, 1.0 g/s und 1.4 g/s) überein (s. Kap. 9.3, Abb. 9.11 und 9.12). Die Anzahl an Wicklungen hatte im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf das Verweilzeitverhalten.

Durch Multiplizieren des bei jeder Einzelmessung bestimmten $E(t)$ mit der Zeit und anschließendem Integrieren dieses Produktes wird über die so ermittelte Größe der Fläche die mittlere Verweilzeit τ jeder durchgeführten Messung erhalten. Die so bestimmten mittleren Verweilzeiten sind in Tabelle 6.14 als arithmetischer Mittelwert einer Dreifachmessung für jede Einstellung zum jeweiligen Massendurchsatz und zur jeweiligen Stangenanzahl (7, 11 und 15) und der theoretischen hydrodynamischen Verweilzeit aufgeführt. Das Reaktorvolumen V_R beträgt 66 mL bei einer Reaktorlänge von 21 m zuzüglich zwei Mal dem Volumen der Leitfähigkeitsmesszelle von je 6 mL. Der Massendurchsatz \dot{V} entspricht jeweils den Massendurchsätzen der Förderpumpen (0.6 g/s, 0.8 g/s, 1.0 g/s und 1.4 g/s).

Tabelle 6.14: Die theoretische Verweilzeit τ_{theo} und die tatsächlich gemessenen mittleren Verweilzeiten τ in dem alternierend gewickelten Rohrreaktor (21 m) um jeweils 7, 11 und 15 Stangen bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} . Zuzüglich eines Volumens von ca. 6 mL pro Durchflussmesszelle.

\dot{V} [g/s]	τ_{theo} [s] (inkl. Messzellen)	τ [s]		
		7 Stangen	11 Stangen	15 Stangen
0.6	130	115 ± 2.5	132 ± 6.0	117 ± 4.6
0.8	97	85 ± 0.8	90 ± 5.0	89 ± 2.1
1.0	78	77 ± 0.7	76 ± 0.6	70 ± 6.2
1.4	56	55 ± 0.5	50 ± 3.1	49 ± 2.9

Zur weiteren Veranschaulichung sind die jeweiligen Mittelwerte der mittleren Verweilzeiten aus allen Dreifachmessungen mit ihrem jeweiligen Fehler und die theoretischen hydrodynamischen Verweilzeiten in Abbildung 6.24 gegen den Massendurchsatz der Förderpumpen aufgetragen.

Sowohl τ als auch τ_{theo} nehmen wie zu erwarten mit zunehmendem Massendurchsatz nichtlinear ab (Halbierung der Verweilzeit bei Verdopplung des Massendurchsatzes). Dabei entsprechen die gemessenen Verweilzeiten im wesentlichen den theoretisch zu erwartenden Verweilzeiten.

Die Verweilzeitverläufe bei 1.0 g/s und 1.4 g/s haben die am meisten symmetrischen Verweilzeitverteilungen (s. Abb. 6.23) und eignen sich daher am meisten zur detaillierteren

Betrachtung. In Tabelle 6.14 ist zu sehen, dass bei den Massenströmen 1.0 g/s und 1.4 g/s die mittlere Verweilzeit mit der Anzahl an Stangen (und damit mehr zusätzlichen Krümmungen) abnimmt und die theoretische Verweilzeit signifikant unterschreitet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Wicklung an jeder Krümmung der PTFE Schlauch leicht gequetscht wird und es so zu einer signifikanten Verringerung des Innenvolumens kommt. Bei der Auslegung eines Reaktors mit dieser Wickeltechnik, muss diese Volumenverkleinerung berücksichtigt werden.

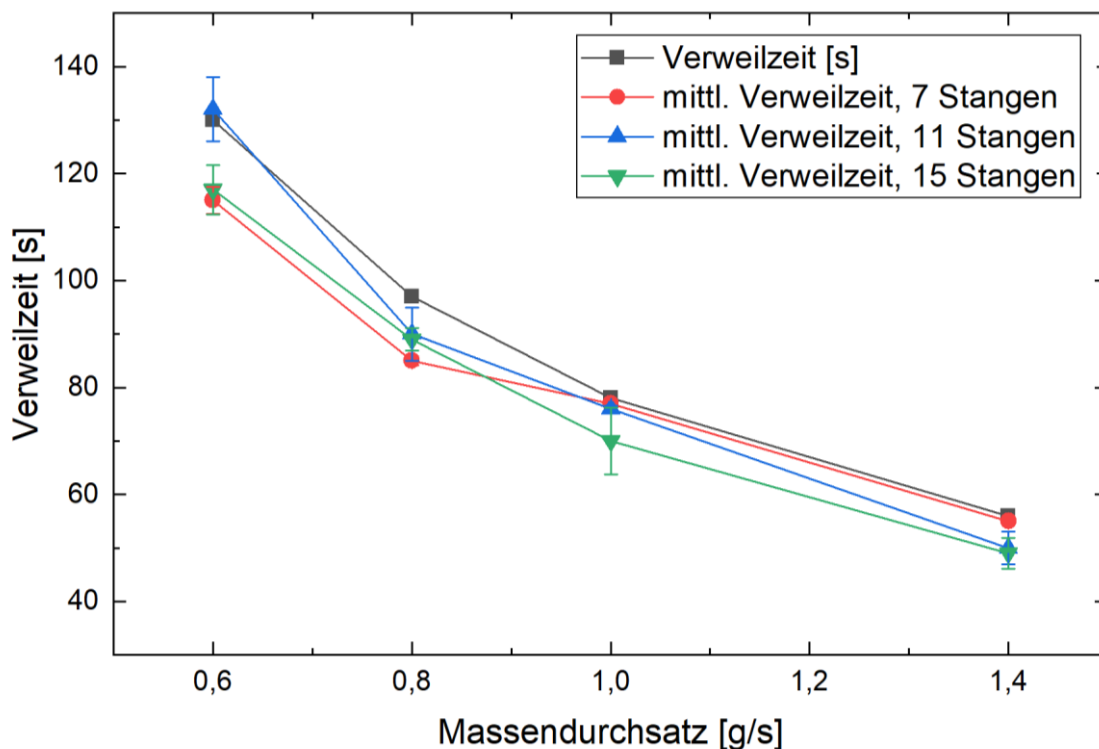


Abbildung 6.24: Mittlere Verweilzeiten τ nebst Fehler aus einer Dreifachbestimmung sowie die theoretische Verweilzeit τ_{theo} gegen den Massendurchsatz. Die mittleren Verweilzeiten entsprechen den arithmetischen Mittelwerten aus allen Dreifachmessungen, der Fehler den jeweiligen Standardabweichungen. Die Berechnung der theoretischen Verweilzeit erfolgte nach Gleichung 6.7.

Um die Strömungsdynamik des gewickelten Rohrreaktors zu untersuchen, wurden die Reynolds (Re)-Zahl und die Dean (De)-Zahl berechnet. Die dimensionslose Re -Zahl beschreibt das Strömungsverhalten in einem geraden Rohr, die dimensionslose De -Zahl das Strömungsverhalten in einem gekrümmten Rohr. Die Berechnung dieser dimensionslosen Kennzahlen erfolgt nach Gleichung 6.7 und 6.8, die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit u nach Gleichung 6.9. Es wurde die Dichte ($\rho = 998.2 \text{ kg/m}^3$) und die dynamische Viskosität ($\eta =$

$1.002 \cdot 10^3 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ von Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Länge l des gewickelten Rohrreaktors beträgt 21 m, der Durchmesser d_R des Strömungsrohres beträgt 1 mm.

$$Re = \frac{u \rho d_R}{\eta} \quad (6.7)$$

$$De = Re \sqrt{\frac{d_R}{2 r_k}} \quad (6.8)$$

$$u = \frac{l}{\tau} \quad (6.9)$$

Ab einer kritischen Re -Zahl von $Re_{krit} \geq 2315$ wird von einem labilen Strömungsverhalten in einem Strömungsrohr ausgegangen. Die ermittelten Re -Zahlen liegen für jeden untersuchten Massendurchsatz bei den einzelnen Stangenanzahlen (7, 11 und 15), um die der Rohrreaktor alternierend gewickelt ist, deutlich unter diesem Wert. Somit würde stets ein laminares Strömungsverhalten vorliegen. Dies entspricht jedoch nicht der Reaktorgeometrie, da die Re -Zahl wie bereits erwähnt für ein lineares Strömungsrohr gilt und hier ein gewickelter Rohrreaktor untersucht wird. Die De -Zahl gibt Aufschluss über das Strömungsverhalten beim Durchströmen einer Rohrkrümmung. Ab einer kritischen De -Zahl von $De_{krit} \geq 54$ kann von Wirbelbildung ausgegangen werden. Die Wirbel entstehen aufgrund der Tatsache, dass in einer Rohrkrümmung die schnellere Kernströmung durch die Zentrifugalkraft gegen die innere Rohroberfläche gedrückt wird und im Zuge dessen die langsamere Wandströmung verdrängt wird. Dabei können die Dean-Wirbel als gegenläufig rotierende Verwirbelungen beschrieben werden (s. Abb. 6.25).

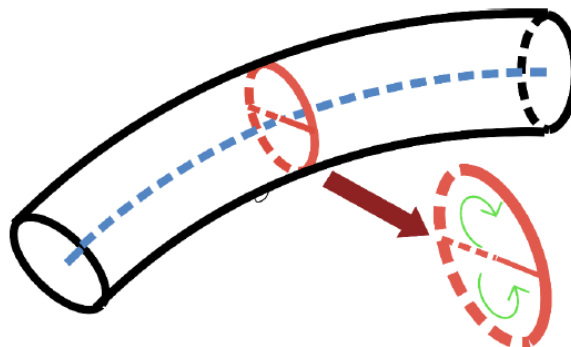


Abbildung 6.25: Graphische Darstellung von Dean-Wirbeln in einer Rohrkrümmung.

Die ermittelten Re - und De -Zahlen sind für die einzelnen Stangenanzahlen in Tabelle 6.15 aufgeführt.

Tabelle 6.15: Nach Gleichung 6.8 und 6.9 berechnete Re - und De -Zahlen bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} und Stangenanzahlen, um die der Rohrreaktor alternierend gewickelt ist.

	\dot{V} [g/s]	u [cm/s]	Re -Zahl	De -Zahl
7 Stangen	0.6	18.3	364	155
	0.8	24.7	492	210
	1.0	27.3	543	232
	1.4	38.2	761	324
11 Stangen	0.6	16.0	317	135
	0.8	23.3	465	198
	1.0	27.6	551	235
	1.4	42.0	837	357
15 Stangen	0.6	17.9	357	152
	0.8	23.6	470	200
	1.0	30.0	598	255
	1.4	42.9	854	364

Die ermittelten De -Zahlen liegen bei sämtlichen untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten und allen Stangenanzahlen bei Werten bis zu 364 und damit deutlich oberhalb des Wertes der kritischen De -Zahl. Somit wird das Strömungsprofil des gewickelten Rohrreaktors durch *Dean*-artige Verwirbelungen (s. Kap. 4.1) dominiert. Diese sorgen für die nötige radiale Durchmischung der Reaktionsmasse, wodurch Plug-Flow vorhanden ist. Mithilfe der Wicklungen kann also schon bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und „langer“ Verweilzeit Plug-Flow-Strömung erreicht werden. Obwohl die Re -Zahlen deutlich unter dem kritischen Wert von $Re_{krit} \geq 2315$ liegen wurde durch die zusätzliche Vermischung durch die Dean-Wirbel eine enge Verweilzeitverteilung erhalten. Dafür war bereits die kleinste Anzahl an Stangen bzw. die geringste Menge an Krümmungen pro Reaktorlänge ausreichend.

Zur Untersuchung der Rückvermischung im gewickelten Rohrreaktor, wird die Bodenstein (Bo)-Zahl ermittelt. Diese ist ebenfalls eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das

Verhältnis von Konvektions- zu Dispersionsstrom. Die Rückvermischung wird in einem System mit zunehmender Bo -Zahl als geringer angesehen.^[107] Im Grenzfall einer unendlich hohen Bo -Zahl kommt es zu keiner Rückvermischung. Zur Vereinfachung darf dieser Grenzfall ab einer Bo -Zahl > 100 angenähert werden. Für den Grenzfall von $Bo = 0$ herrscht in einem Strömungsapparat totale Rückvermischung. Tabelle 6.16 listet die ermittelten Bo -Zahlen als Mittelwert der jeweiligen Dreifachmessung für jede Einstellung zum jeweiligen Massendurchsatz und zur jeweiligen Stangenanzahl.

Tabelle 6.16: Bo -Zahlen bei den einzelnen Massendurchsätzen \dot{V} und den einzelnen Stangenanzahlen, um die der Rohrreaktor jeweils alternierend gewickelt wurde.

\dot{V} [g/s]	Bodenstein-Zahl		
	7 Stangen	11 Stangen	15 Stangen
0.6	68 ± 1.9	89 ± 4.3	147 ± 3.5
0.8	65 ± 1.7	105 ± 6.1	85 ± 0.5
1.0	75 ± 5.2	102 ± 5.9	94 ± 6.9
1.4	89 ± 3.4	63 ± 4.7	96 ± 7.5

Bei allen betrachteten Massendurchsätzen sowie Stangenanzahlen, um die der Rohrreaktor alternierend gewickelt ist, befinden sich die Bo -Zahlen im Wertebereich von 63 bis 147. Sie streuen somit um den angenäherten Grenzfall von Bo -Zahl > 100 . Eine Rückvermischung findet daher je nach Aufbau teilweise und unterschiedlich stark ausgeprägt statt. Es kann von leichter (Bo -Zahlen von 60-80) bis kaum vorhandener (Bo -Zahlen von 80-90) oder zu vernachlässigender Rückvermischung ausgegangen werden. Jedoch könnte auch hier die Messzelle selbst die Messung beeinflussen. Eine anders dimensionierte Messzelle (im Maßstab des Rohrreaktors) oder auch eine CFD-Simulation könnte für eine Klärung sorgen.

Der in dieser Arbeit untersuchte Bereich an Reynolds und Bodensteinzahlen wird durch die zugänglichen Dosiergeschwindigkeiten technisch begrenzt. Ein größerer Bereich wäre zugänglich, wenn die Strömungsgeschwindigkeit dadurch geändert wird, indem der Schlauchdurchmesser vergrößert oder verkleinert wird (siehe Gleichung 6.7). In dieser Arbeit war der Schlauchdurchmesser auf 2 mm festgelegt.

Die Verweilzeitmessungen zeigen zusammengefasst, dass unabhängig von der Anzahl an Krümmungen (im untersuchten Bereich) ein Strömungsregime vorherrscht, dass zu einem

näherungsweise Plug-Flow führt, obwohl die Re-Zahlen deutlich unter dem kritischen Wert liegen. Die Ursache sind die durch die Krümmungen entstehenden Dean-Wirbel. Ein Aufbau mit einer Wicklung um 7 Stangen bei einer Reaktorlänge von 21 m war hier bereits ausreichend.

6.5.2 Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf den Umsatz

Nachdem die Verweilzeitverteilungen und das Strömungsverhalten des gewickelten Rohrreaktors untersucht wurden, wurde anschließend untersucht, ob die Art der Reaktorwicklung und die zugefügten Krümmungen allgemein einen Einfluss auf den Umsatz einer Emulsionspolymerisation haben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Wicklungsgeometrie des Rohrreaktors auf den Umsatz der Polymerisationsreaktion von Styrol (S) und *n*-Butylacrylat (BA) in Emulsion wurde ein statistischer Versuchsplanung basierende Versuchsreihe mit 16 Versuchen bezüglich dieser unterschiedlichen Geometrien der Wicklung durchgeführt. Die unterschiedlichen Wicklungsgeometrien entstanden, indem der PTFE-Schlauch, in dem die Reaktion stattfindet, alternierend entweder um 7, 11 oder 15 Stangen gewickelt wurde. Sie sind in Abbildung 6.26 photographisch dargestellt.



Abbildung 6.26: Draufsicht auf den alternierend gewickelten Rohrreaktor um 7, 11 und 15 Stangen.

Durch das Wickeln um unterschiedlich viele Stangenanzahlen, die kreisförmig im gleichgroßen Umfang angebracht sind, wurden zum einen die Anzahl der Krümmungen des gewickelten Rohrreaktors und zum anderen die Länge des geraden Stückes zwischen diesen Krümmungen variiert. Damit sollte untersucht werden, ob sich durch eine höhere Anzahl an Krümmungen pro Reaktorlänge und damit höhere Anzahl an *Dean*-Wirbeln im Rohrreaktor und durch die

geraden Wege zwischen diesen Krümmungen, die mit steigender Stangen- bzw. Krümmungsanzahl kürzer werden, der Umsatz der Reaktion ändert. Neben der Stangenanzahl wurde innerhalb des Versuchsplans noch der Massendurchsatz zwischen 0.6 g/s, 0.8 g/s und 1.0 g/s variiert. Der Massendurchsatz wurde bereits in Kapitel 6.4 als signifikant für den Umsatz der Polymerisationsreaktion bestimmt und wurde hier eingesetzt um festzustellen, ob eine Interaktion zwischen Massendurchsatz und der Stangenanzahl besteht. Die Rezeptur blieb für jede Reaktion der Versuchsreihe gleich und ist mit den ebenfalls für jeden Versuch konstanten Reaktionsbedingungen in Tabelle 6.17 aufgelistet. Details bezüglich der Einwaagen und der Massendurchsätze der einzelnen Förderpumpen sind im Anhang (s. Kap. 9.3, Abb. 9.23 und 9.24) aufgeführt.

Tabelle 6.17: Die für jede Reaktion in der Versuchsreihe bezüglich des Einflusses der Wicklungsgeometrie auf den Umsatz verwendete Rezeptur sowie die Reaktionsbedingungen. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil. Der Massenanteil des Emulgators und Initiators ist auf das jeweilige Monomer bezogen.

Rezeptur	Gesamtmonomer	10 %
	Emulgator	7.5 %
	Initiator	1 %
	Verhältnis S/BA	30/70
Reaktionsbedingungen	Reaktorlänge	21 m
	Drehfrequenz der Dispergierpumpe	50 Hz
	Reaktionstemperatur	90 °C

Die Umsätze der einzelnen Versuche wurden mittels Gaschromatographie (GC) sowie gravimetrisch mittels der Mikrowellentrocknung bestimmt. Die Abweichungen der Ergebnisse beider Methoden zur Umsatzbestimmung liegen bei 6 ± 2.1 %. Die erhaltenen Umsätze variierten zwischen 40 % und 59 %. Die einzelnen Umsatzwerte sind im Anhang (s. Kap. 9.3, Abb. 9.25) tabellarisch aufgeführt. Nach dem Entfernen nicht signifikanter Effekte wurde ein Modell mit sehr guter Anpassungsgenauigkeit ($R^2_{\text{adj}} = 0.9364$) erhalten. Die Zielgröße Umsatz wurde nicht transformiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.27 gezeigt und im Anhang (s. Kap. 9.3, Abb. 9.26) vollständig aufgeführt.

Die Wicklungsgeometrie des Rohrreaktors hat keinen Einfluss auf den Umsatz der Emulsionspolymerisation von Styrol und BA. Unabhängig ob um 7, 11 oder 15 Stangen der PTFE-Schlauch alternierend aufgewickelt wird, ändert dies nicht signifikant den Umsatz der Reaktion. Mit einer Wicklung um 7 Stangen wird demnach bereits eine ausreichende Durchmischung der Reaktionslösung erzielt. Eine Erhöhung der Krümmungen durch die Wicklung um mehrere Stangen und damit eine Erhöhung der Anzahl der *Dean*-Wirbel hat keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz der Reaktion. Unter Betrachtung des Verweilzeitverhaltens des gewickelten Rohrreaktors (s. Kap. 6.5.1) war dieses Ergebnis zu erwarten, da die Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$ bei allen untersuchten Wicklungsgeometrien um 7, 11 und 15 Stangen einen nahezu identischen Verlauf besitzen. Damit ändert sich nicht signifikant die Durchmischung im Rohrreaktor und folglich auch nicht signifikant der Umsatz der Reaktion. Weitere Versuche sollten daher eine geringere Anzahl an Wicklungen betrachten, um die Untergrenze zu finden.

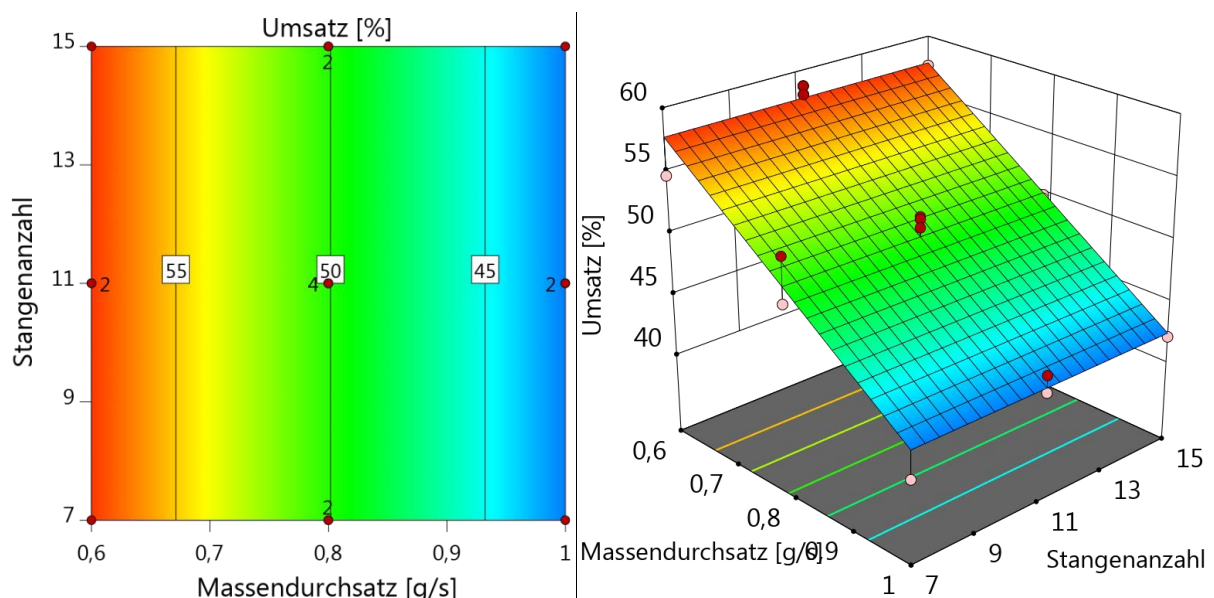


Abbildung 6.27: Einfluss der Stangenanzahl und des Massendurchsatzes auf den Umsatz der Reaktion in [%].

Der Einfluss des Massendurchsatzes auf den Umsatz ist im Gegensatz sehr deutlich zu erkennen. Dieser nimmt mit abnehmendem Massendurchsatz und sonst gleichbleibenden restlichen Bedingungen stetig zu. Auch dieses Verhalten war zu erwarten, da durch einen geringeren Massendurchsatz die Aufenthaltsdauer bzw. die mittlere Verweilzeit im gewickelten Rohrreaktor von konstanter Länge (21 m) erhöht wird. Auch das wurde in Kapitel 6.5.1 bestätigt, sowie die

damit verbundene unterschiedliche Breite der Verweilzeitdichtekurven. Aus der erhöhten Reaktionszeit resultiert demzufolge auch ein höherer Umsatz.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde jeweils mit 7, 11 und 15 Stangen Versuche durchgeführt, bei dem der 21 m langen Reaktor wiederholt um 3 m verkürzt und am verkürzten Reaktor eine Umsatzbestimmung durchgeführt wurde. Die Betrachtung des Weg-Umsatzes-Diagrammes bei unterschiedlichen Stangenanzahlen (s. Abb. 6.28) bestätigt diese Schlussfolgerung.

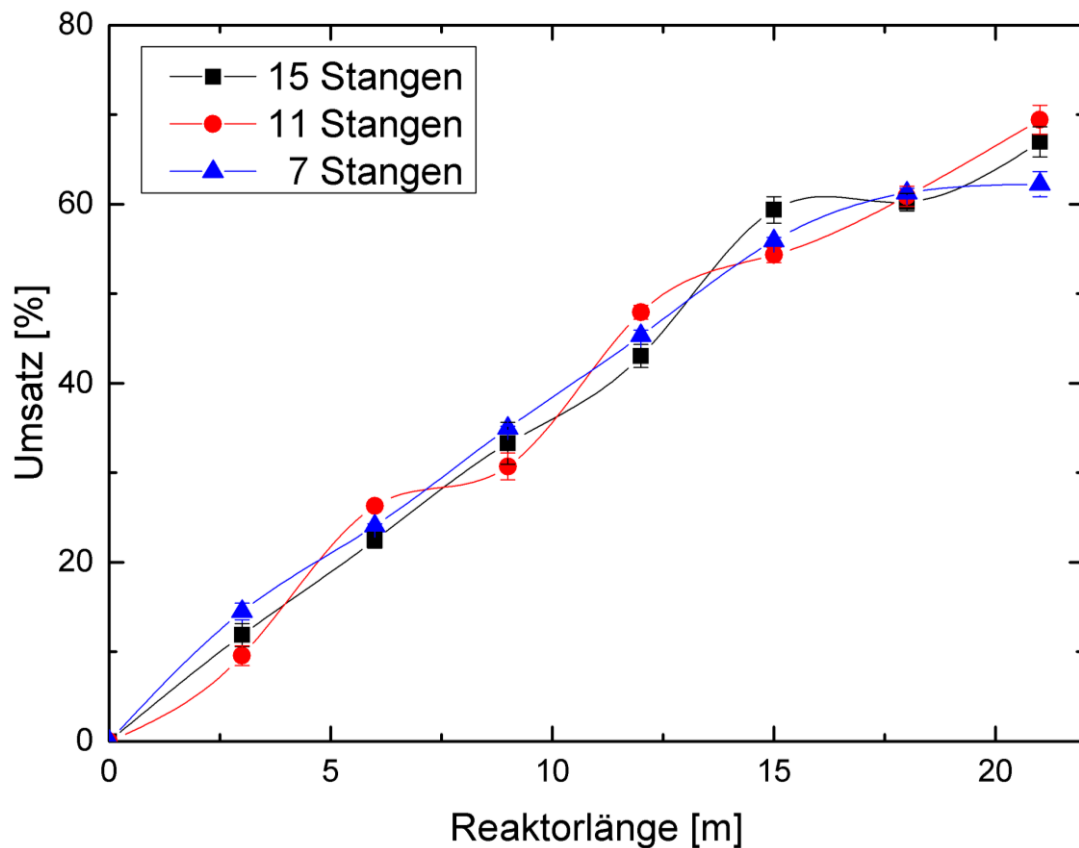


Abbildung 6.28: Weg-Umsatz-Diagramm einer Emulsionspolymerisation von Styrol und BA in dem um eine unterschiedliche Anzahl an Stangen gewickelten Rohrreaktor.

Der Verlauf des Umsatzes ist bei den unterschiedlichen Stangenanzahlen, um die der PTFE-Schlauch gewickelt ist, nahezu deckungsgleich. Der lineare Verlauf kein kurzen reaktorlängen zeigt, dass die Reaktionslösung bereits schon nach sehr kurzer Wegstrecke in Reaktor die Reaktionstemperatur erreicht haben muss.

6.6 Einfluss der Größe der Emulsionstropfen auf die Polymereigenschaften

In dieser Arbeit, wurde ein Reaktor zur schnellen Emulsionspolymerisation aufgebaut, der sich im Wesentlichen aus einem gewickelten Rohrreaktor und zwei Dispergierpumpen zusammensetzt. Es sollte eine Copolymerisation durchgeführt werden. Hierzu wurden zwei Dispergierpumpen verwendet, um jedes Monomer getrennt in den Reaktor zu fördern. Der Vorteil dieses Aufbaus besteht darin, dass in den jeweiligen Dispergierpumpen unterschiedliche Tropfengrößen für jedes Monomer eingestellt werden können. Ziel war es den Einfluss der Emulsionstropfengröße auf das Reaktionsverhalten, auf den Stofftransport von Emulsionstropfen in die Latexteilchen (in denen die Reaktion stattfindet) und auf die Eigenschaften des fertigen Copolymer zu untersuchen.

Auf Basis des erstellten Modells zur gezielten Tropfengrößeneinstellung in den Emulsionen (s. Kap. 6.3.4), sollten mehrere Emulsionspolymerisationen durchgeführt werden, bei denen die Styrol- und *n*-Butylacrylat (BA)-Emulsionen jeweils dieselbe oder jeweils unterschiedliche Tropfengrößen besaßen. Im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.27 und 9.28) sind die vom Modell berechneten Einstellungen zum Massenanteil Monomer sowie zur Drehfrequenz der einzelnen Dispergierpumpen zur Erstellung der jeweiligen Tropfengrößen aufgelistet.

Für die durch statistische Versuchsplanung erstellten Plan wurden die Zieltropfengrößen der jeweiligen Emulsionstropfen mit 400 nm, 800 nm und 1200 nm ausgewählt. Der Grund für diese Wahl war, dass diese Tropfengrößen für beide Monomere mit sinnvollen Rezepturen erreicht werden können und nicht an den Extrema des Versuchsraums liegen.

Die vorhergesagten Tropfengrößen für die Styrol- und BA-Emulsionen vom Modell, sowie die experimentell erzielten Tropfengrößen vor der Polymerisation (gemessen durch DLS) dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 6.18 aufgeführt. Run 2, 6 und 9 wurden zwecks der Bewertung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zwei- bis dreimal in randomisierter Reihenfolge wiederholt (obschon sie in der Tabelle geordnet aufgelistet sind).

Die experimentell erzielten Tropfengrößen weichen sowohl bei den Styrol- als auch den BA-Emulsionen immer weniger als 10 % von den vom Modell vorhergesagten Werten ab und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den erwarteten Tropfengrößen überein. Die wiederholten Runs 2, 6 und 9 weichen lediglich so stark vom Modell ab wie sie auch voneinander abweichen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden daher im weiteren Verlauf der Untersuchungen der so synthetisierten Copolymere die Werte des Modells (400 nm, 800 nm und 1200 nm) zur Benennung der einzelnen Versuche verwendet.

Tabelle 6.18: Tropfengrößen der einzelnen Emulsionen für die Emulsionspolymerisation mit gezielt eingestellten Größen der Emulsionstropfen. Die Angabe des Fehlers ergibt sich aus einer Dreifachbestimmung der Teilchengröße durch DLS (berechnet durch die Software der DLS).

Run	Styrol-Emulsion Modell [nm]	Styrol-Emulsion experimentell [nm]	BA-Emulsion Modell [nm]	BA-Emulsion experimentell [nm]
1	400	418 ± 32	400	370 ± 51
2a	400	387 ± 4	800	766 ± 43
2b		422 ± 26	800	807 ± 72
3	400	372 ± 27	1200	1151 ± 96
4	800	776 ± 65	400	377 ± 14
5	800	765 ± 30	800	843 ± 54
6a	800	758 ± 61	1200	1223 ± 103
6b		804 ± 70	1200	1150 ± 66
6c		731 ± 46	1200	1255 ± 88
7	1200	1182 ± 107	400	436 ± 19
8	1200	1210 ± 54	800	724 ± 47
9a	1200	1148 ± 69	1200	1298 ± 45
9b		1213 ± 71	1200	1179 ± 61

Bei der Emulsionspolymerisation mit gezielt eingestellten Größen bei den Emulsionstropfen wurde wie bei den bisherigen Versuchen auch unter Vakuum destilliertes Styrol und *n*-Butylacrylat (BA) als Monomere, Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) als Emulgator und 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044) als Initiator eingesetzt. Als kontinuierliche Phase diente ebenfalls wie in den vorherigen Versuchen demineralisiertes und entgastes Wasser. Die Reaktion fand unter Stickstoffatmosphäre statt. Der Massenanteil Monomer für die Polymerisation betrug konstant 30 %. Dabei herrschte ein 30:70 Verhältnis von Styrol zu BA. Es wurde ein Massenanteil SDBS von 7 % bezogen auf die Menge des jeweiligen Monomers und ein Massenanteil VA-044 von 1 % ebenfalls bezogen auf die Menge des jeweiligen Monomers eingesetzt. Die Versuche wurden im um 15 Stangen gewickelten Rohrreaktor von 21 m Länge durchgeführt. Es wurde bei Temperaturen von 90 °C polymerisiert, sowie bei Massendurchsätzen von 0.6 g/s. Die Wahl der Parameter basiert auf den Versuchen in Kapitel 6.4 und sollen zu möglichst hohem Umsatz führen, aber hauptsächlich das Einstellen von

den Tropfengrößen 400 nm, 800 nm und 1200 nm erlauben. Verändert wurden daher nur die Drehfrequenzen der Dispergierpumpen.

Nach Erreichen des stationären Zustandes wurden Proben der Reaktionslösung genommen und daraufhin direkt im Eisbad gekühlt. In dem Probengefäß wurde wässrige dreiprozentige Mequinol-Lösung vorgelegt, um die Reaktion zusätzlich zum Kühlen im Eisbad zu stoppen. Der Umsatz wurde gaschromatographische sowie gravimetrisch mittels Mikrowellentrocknung bestimmt. In Abbildung 6.29 sind die erreichten Umsätze der einzelnen Polymerisationen mit den gezielt eingestellten Tropfengrößen für die einzelnen Emulsionen dargestellt. Dabei ist jede Kombination auf Styroltropfengröße (obere Abszisse) mit den Tropfengrößen der BA-Emulsion (untere Abszisse) gezeigt.

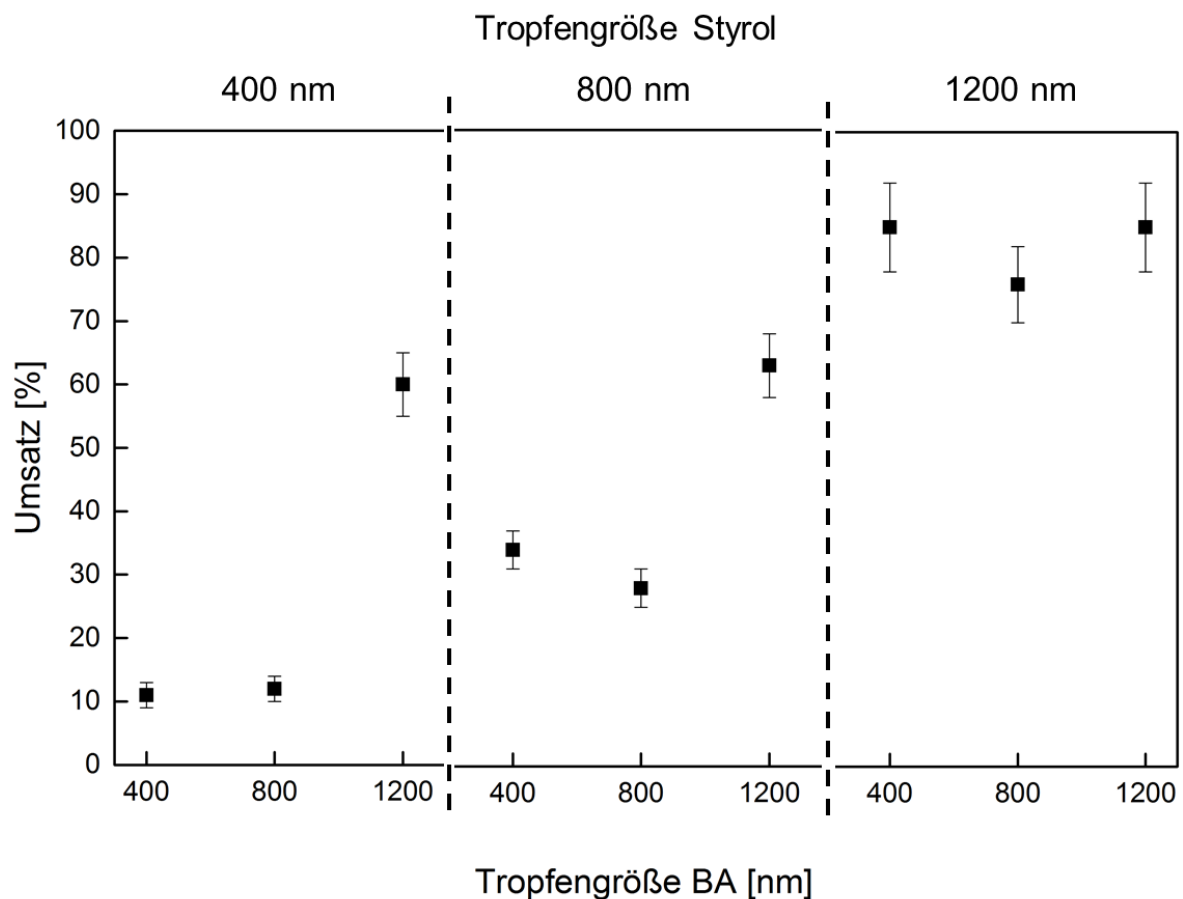


Abbildung 6.29: Umsätze der Polymerisationen mit gezielt eingestellten Tropfengrößen in den einzelnen Emulsionen.

Die unterschiedlichen Tropfendurchmesser (400 nm, 800 nm und 1200 nm) der einzelnen Emulsionen weisen einen Einfluss auf den Umsatz der Polymerisation auf. Dabei war die

Rezeptur stets konstant und es wurden nur die Drehfrequenzen der Dispergierpumpen geändert. Einige Umsätze sind daher so gering, da der Fokus in der Rezeptur auf das Erreichen der gewünschten Teilchengrößen liegt.

Mit zunehmender Tropfengröße sowohl der Styrol- als auch der BA-Emulsionen ist der Umsatz der Gesamtreaktion höher. Es lässt vermuten, dass eine Abweichung der von Smith-Ewart eingeführten sogenannten 1-0-Kinetik vorliegt, die besagt, dass alle Partikel entweder ein oder kein Radikal enthalten.^[126] Nach der 1-0-Kinetik wäre zu erwarten, dass kleinere Teilchen zu mehr Umsatz führen, da aus der geringeren Teilchengröße eine höhere Teilchenanzahl resultiert, die eine höhere Menge an Reaktionszentren und mehr Umsatz zur Folge hätte. Diese Diskrepanz wird weiter unten nach der Betrachtung der Copolymerzusammensetzung diskutiert.

Zur Betrachtung der Copolymerzusammensetzung wurde gaschromatographisch die individuellen Umsätze der Monomere Styrol und BA bestimmt. Diese sind zusammen mit dem Gesamtumsatz in Tabelle 6.19 gezeigt-

Die Umsätze von Styrol und BA sind bei hohen Gesamtumsätzen etwa gleich groß, sodass ein Einbauverhältnis von 30/70 entsprechend dem eingesetzten Massenverhältnis zu erwarten ist. Bei geringeren Umsätzen findet eine Abweichung statt, wobei jedoch die Genauigkeit der Messung nicht bewertet werden kann. Bei geringem Umsatz befindet sich in der Probe sehr viel Monomer während die gaschromatographische Analyse für geringe Monomergehalte (höhere Umsätze) optimiert ist.

Auffällig ist, dass bei allen Reaktionen der Umsatz von BA höher ist als der von Styrol bis auf die Reaktionen mit Styroltropfengrößen von 400 nm in der Emulsion, wo der gemessene Umsatz am geringsten ist.

Die Umsätze der einzelnen Monomere zum Copolymer zeigen, dass die Styrol-Tropfen im Vergleich zu den BA-Tropfen mit ihrer Größe den stärkeren Einfluss auf den Umsatz haben. Erst wenn die Styrol-Emulsion aus größeren Tropfen von 1200 nm besteht, steigt der Umsatz der Reaktion deutlich. Dies lässt sich auf das Monomerverhältnis Styrol: BA von 30:70 zurückführen. Das BA-Monomer ist mit 70 % bei jeder Tropfengröße von 400 nm bis 1200 nm in Überzahl vorhanden und wirkt sich erst bei den größeren Tropfengrößen von 1200 nm auch bei kleineren Styroltropfengrößen stark auf den Umsatz aus. Das Styrol-Monomer ist mit 30 % im Unterschuss und bestimmt stärker die Reaktion und daraus den Umsatz. Dieser ist auch bei kleineren BA-Tropfen höher solange die Styrol-Tropfen bei 1200 nm liegen.

Tabelle 6.19: Gesamtumsätze sowie die einzelnen Umsätze von Styrol und BA der einzelnen Reaktionen mittels gaschromatographischer Bestimmung.

Run	Tropfengrößen S-Emulsion x BA-Emulsion [nm – nm]	Umsatz [%]	Umsatz Styrol [%]	Umsatz BA [%]
1	400 – 400	10.7	17.1	8.0
2a	400 – 800	12.0	16.2	10.2
2b		60.3	41.5	68.4
3	400 – 1200	62.4	30.9	75.8
4	800 – 400	34.2	12.3	43.6
5	800 – 800	27.7	12.2	34.4
6a	800 – 1200	62.8	32.0	75.4
6b		– *	– *	– *
6c		57.6	38.3	65.8
7	1200 – 400	85.3	73.7	90.3
8	1200 – 800	75.8	58.5	83.2
9a	1200 – 1200	82.4	78.0	84.3
9b		84.6	77.2	87.8

* Versuch 6b war nicht auswertbar.

Nach Betrachtung der jeweiligen Einzelumsätze, wurde das Einbauverhalten der Monomere in das Copolymer betrachtet. Nach KONSTANSKI und HAMIELEC^[127] besitzen Styrol und BA einen temperaturabhängigen Reaktivitätsparameter r , welcher nach Gleichung 6.10 (Styrol) und 6.11 (BA) berechnet werden kann. Wird die Reaktionstemperatur von 90 °C in die Gleichungen eingesetzt, ergeben sich folgende Werte für die Reaktivitätsparameter r_S und r_{BA} :

$$\ln(r_S) = 0.05919 - \frac{131.6}{T} \quad (6.10)$$

$$\xrightarrow{T=363\text{ K}} r_S = 0.74 \text{ (Styrol)}$$

$$\ln(r_{BA}) = 1.3510 - \frac{1034.1}{T} \quad (6.11)$$

$$\xrightarrow{T=363\text{ K}} r_{BA} = 0.22 \text{ (BA)}$$

Liegt der r -Wert bei 0, kommt es ausschließlich zur Copolymerisation mit alternierendem Einbau der beiden Monomere. Liegt der r -Wert bei ∞ , kommt es ausschließlich zur separaten Homopolymerisation beider Monomere. Im Fall $r = 1$ wird vom Monomer am aktiven Kettenende mit gleicher Wahrscheinlichkeit das eigene oder das fremde Monomer eingebaut. Es kommt zu einer zufälligen Sequenz der beiden Monomere innerhalb des Copolymers. Bei einem r -Wert größer als 1 wird vom Monomer am aktiven Kettenende bevorzugt bzw. mit größerer Wahrscheinlichkeit das eigene Monomer angelagert, während bei einem r -Wert kleiner 1 bevorzugt bzw. mit größerer Wahrscheinlichkeit das fremde Monomer angelagert wird.

Anhand der berechneten r -Werte von 0.74 für Styrol und 0.22 für BA, würden Styrol und BA überwiegend alternierend an die aktiven Kettenenden angeknüpft, wobei das Anknüpfen von Styrol mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit geschieht. Styrol neigt anders als BA zur Homopolymerisation, liegt jedoch im Unterschuss vor, sodass ein weitestgehend alternierendes Einbauverhalten bei einem Massenverhältnis von 30/70 Styrol zu BA erwartet werden kann.

Um das zu überprüfen und den Mechanismus der Reaktion vor allem in Hinblick der Styrol-Emulsionen von 400 nm besser zu verstehen, wird zur Bestimmung der Sequenzanalyse des Copolymers die Kernspinresonanzspektroskopie (*Nuclear magnetic resonance*, NMR) herangezogen. Bei dieser tragen verschiedene Wechselwirkungen zu unterschiedlichen Phänomenen bei. In flüssiger Phase bzw. dem Flüssig-NMR beispielsweise bewegen sich die Moleküle schnell und der Einfluss von Wechselwirkungen ist eingeschränkt. Dadurch werden scharfe Signale im NMR-Spektrum erhalten. In fester Phase bzw. dem Festkörper-NMR dagegen sind die Moleküle starr. Die Wechselwirkungen führen zu einer Verbreiterung der Signale im Spektrum. Wenn sich die Probe allerdings so schnell dreht, dass die Kräfte dieser Wechselwirkungen an Bedeutung verlieren, reduziert sich die Verbreiterung und es werden schärfere Signale erhalten. Diese Methode wird als *magic angle* (MAS) NMR-Spektroskopie bezeichnet. Die Vereinigung der Vorteile dieser beiden Techniken in jeweils fester und flüssiger Phase führt zur sogenannten HRMAS (*high resolution magic angle spinning*) NMR-Spektroskopie. Diese experimentelle Methode liefert wie die NMR-Spektroskopie in flüssiger Phase hochauflösende NMR-Spektren.

Das ^{13}C -HRMAS NMR-Spektrum eines Copolymers der molaren Zusammensetzung von 30/70 (Run 7) ist in Abbildung 6.30 beispielhaft gezeigt. Die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen erfolgte gemäß PLESSIS ET AL.^[128] und ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.29) ist die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den entsprechenden chemischen Verschiebungen aufgeführt.

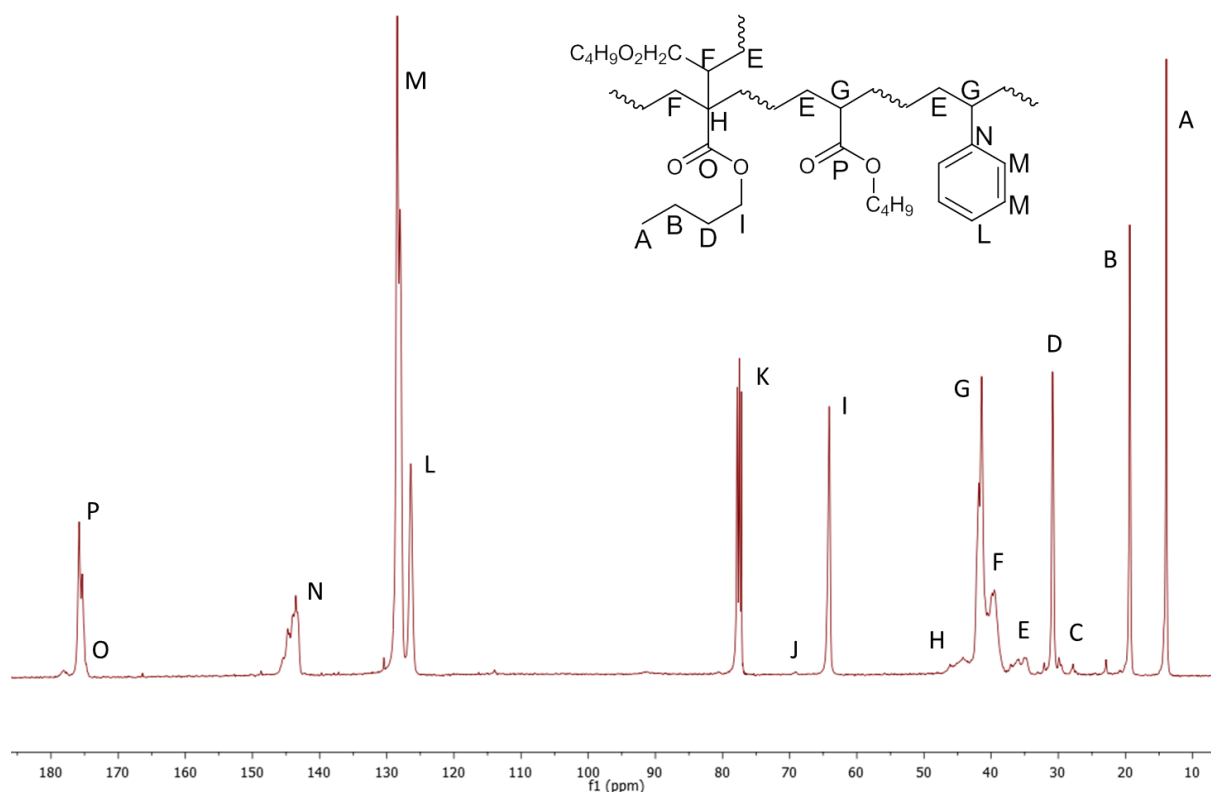


Abbildung 6.30: ^{13}C -HRMAS NMR-Spektrum eines *S/n*-BA-Copolymers der Zusammensetzung 30/70.

Die chemische Verschiebung und Intensität der Signale stimmen mit denen aus der Literatur^[128] überein und können den jeweiligen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Einbauverhältnis *S*:*BA* lässt sich mithilfe des Verhältnisses der Fläche der Integrale der Molekülreste ohne Vinylgruppe berechnen. Für Styrol sind das die Signale des Benzolrings (N, M und L), für *BA* die Signale des Butylrestes (A, B, D und I). Die Einbauverhältnisse der einzelnen Polymere sind in Tabelle 6.20 zusammengefasst.

Das erwartete Verhältnisse der einzelnen Reaktionen wurde anhand des kontinuierlich zugeführten und aufgezeichneten Massenstroms beider Monomere in die Polymerisation bestimmt. Das durch NMR beobachtete Einbauverhältnis entspricht dem durch das Verhältnis der Monomere von 30/70 zu erwartenden Wert. Die Bestimmung durch NMR ist hiermit deutlich genauer als die Bestimmung durch die Gaschromatographie, da für die NMR-Untersuchung das gefällte und damit höher konzentrierte Produkt eingesetzt wurde.

Tabelle 6.20: Mit ^{13}C -HRMAS NMR-Spektroskopie berechnete Verhältnisse von Styrol zu BA bei der Polymerisation mit eingestellten Tropfengrößen in den jeweiligen Emulsionen. Das erwartete Verhältnisse der einzelnen Reaktionen wurde anhand des kontinuierlich zugeführten und aufgezeichneten Massenstroms beider Monomere in die Polymerisation bestimmt.

Run	Tropfengrößen S-Emulsion x BA- Emulsion [nm – nm]	Verhältnis S:BA, erwartet	Verhältnis S:BA, experimentell mit- tels NMR	Verzweigungs- grad [%]
1	400 – 400	29 : 71	32 : 68	28
2a	400 – 800	28 : 72	38 : 62	17
2b		29 : 71	32 : 68	– *
3	400 – 1200	33 : 67	30 : 70	– *
4	800 – 400	– *	– *	– *
5	800 – 800	30 : 70	33 : 67	– *
6a	800 – 1200	31 : 69	27 : 73	23
6b		31 : 69	26 : 74	– *
6c		30 : 70	26 : 74	– *
7	1200 – 400	29 : 71	35 : 65	10
8	1200 – 800	29 : 71	32 : 68	– *
9a	1200 – 1200	27 : 73	31 : 69	– *
9b		28 : 72	30 : 70	– *

* Aufgrund der geringem Signalintensität im NMR nicht auswertbar

Der Verzweigungsgrad der synthetisierten Polymere ist ebenfalls in der Tabelle 6.20 aufgeführt. Er wird nach Gleichung 6.12 aus dem Vergleich der Fläche der Integrale der Kohlenstoffatom-Signale im Rückgrat (*backbone*) des Polymers (E, F, G) und der Fläche des Signals der quartären Kohlenstoffatome (H) berechnet.

$$\text{Verzweigungsgrad} = \frac{A_H}{A_H + \frac{A_E + A_F + A_G}{2}} \cdot 100 \quad (6.12)$$

Aufgrund von schwacher Signalstärke vor allem des quartären Kohlenstoffatoms konnte der Verzweigungsgrad für vier Runs (1, 2a, 6a und 7) nicht berechnet werden. Die sich in diesen

Werten andeutende Tendenz von abnehmender Verzweigung mit zunehmender Größe der Styrol-Tropfen sollte in weiterführenden Studien weiter untersucht werden.

In den Bereichen chemischer Verschiebung von 140-150 ppm und 170-180 ppm lassen sich bei sehr hoch aufgelösten NMR-Spektren die einzelnen Triaden der Copolymere erkennen und zuordnen.^[129] Dies war hier leider bei keinem Spektrum möglich, weil die Signalbreite der einzelnen Signale zu hoch war. In zukünftigen Studien sollte dies als weitere Analyse vor allem in Hinblick auf die Sonderstellung der Styrolemulsion mit einer Tropfengröße von 400 nm ins Auge gefasst werden.

Ob Homo- oder Copolymere vorliegen lässt sich neben dem NMR-Spektrum auch mit den mittels DSC-Messungen bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g der einzelnen Proben feststellen. Die Glastemperatur eines reinen Styrol-Polymers liegt bei 100 °C^[130], die eines reinen *n*-BA-Polymers bei -55 °C.^[131] Die mit unterschiedlichen Tropfengrößen eingestellten Emulsionen synthetisierten Polymere besitzen Glasübergangstemperaturen von -14 °C bis 28 °C. Damit liegen Copolymere vor. Die einzelnen Werte für den Glaspunkt T_g sind im Anhang (s. Kap. 9.3, Tab. 9.30) aufgeführt.

Mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) (s. Kap. 5.4) wurden die molekularen Massen mit unterschiedlichen Tropfengrößen eingestellten Emulsionen synthetisierten Copolymeren ermittelt. Sie sind in Tabelle 6.21 zusammen mit den mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmten Partikelgrößen der einzelnen Proben aufgeführt.

Es fällt auf, dass die Molmassen der Proben mit Styrol-Tropfen der Größe 400 nm im Bereich 10^5 g/mol liegen, während alle anderen Proben unabhängig von ihrer Tropfengröße in beiden Emulsionen bis zu einer ganzen Dekade (10^4 g/mol) tiefer liegen. Die Partikelgrößen der einzelnen produzierten Copolymere (nach der Polymerisation) liegen in der Regel zwischen 46 nm und 69 nm. Deutlich größere Teilchengrößen wurden bei geringen Umsätzen beobachtet. Bei geringen Umsätzen ist das Produkt der Polymerisation im Wesentlichen eine Emulsion der Monomere.

Tabelle 6.21: Molmassen und Partikelgrößen der miteingestellten Tropfengrößen in den jeweiligen Emulsionen synthetisierten Polymere.

Run	Tropfengrößen S- und BA-Emulsion [nm – nm]	Mw [g/mol]	PDI	Partikel- größen [nm]
1	400 – 400	1.4×10^5	4.2	3400 ± 475
2a	400 – 800	9.1×10^4	3.4	100 ± 5.4
2b		2.6×10^5	8.4	74 ± 3.7
3	400 – 1200	2.6×10^5	10.8	69 ± 1.6
4	800 – 400	-	-	58 ± 0.7
5	800 – 800	9.0×10^4	3.1	1900 ± 112
6a	800 – 1200	2.2×10^5	12.2	64 ± 0.6
6b		9.0×10^4	3.9	64 ± 1.3
6c		2.5×10^4	2.1	64 ± 1.8
7		1200 – 400	3.6×10^4	3.0
8	1200 – 800	2.7×10^4	2.3	46 ± 1.0
9a	1200 – 1200	2.7×10^4	2.3	52 ± 0.8
9b		5.6×10^4	3.1	51 ± 2.2
9c		6.3×10^4	3.5	52 ± 1.3

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse einen Einfluss der Tropfengröße des Styrols auf den Umsatz. Je größer die Styroltropfen sind, desto höher ist der Umsatz. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Einbauverhältnis der Monomere in das Copolymer dem eingesetzten Massenverhältnis von 30/70 Styrol zu BA entspricht. Die Bestimmung von Diaden und Triaden im Copolymer war aufgrund zu hoher Signalbreite im NMR nicht möglich. Entsprechend des Reaktivitätsparameter r für Styrol und BA wird bei einem eingesetzten Massenverhältnis von 30/70 Styrol zu BA ein weitestgehend alternierender Einbau in der Copolymer erwartet. Die Messungen durch NMR-Spektroskopie bestätigen dies. Dies zeigt, dass die Tropfengröße von Styrol keinen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hätte haben sollen.

Die Tropfengröße des Styrols hat jedoch einen großen Einfluss auf den erhaltenen Umsatz, obwohl der Monomeranteil von Styrol zu BA stets konstant war. Dies lässt vermuten, dass es

eine Abweichung der von Smith-Ewart eingeführten sogenannten 1-0-Kinetik gibt, die besagt, dass alle Partikel entweder ein oder kein Radikal enthalten.^[126]

Ein weitere Erklärungsansatz liegt darin, dass vor allem bei zeitlich instabilen Emulsionen die Oswald Reifung sehr schnell einsetzt, bei der aufgrund von Dampfdruck- bzw. Konzentrationsunterschieden ein Materiestrom von den kleinen Tropfen zu den großen fließt. Die kleinen Tropfen schrumpfen folglich, die großen wachsen weiter und stehen somit alleinig der Reaktion zur Verfügung. Dies alles hat Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die wiederum den Umsatz beeinflusst. Bei mittleren Verweilzeiten von unter 2 Minuten (s. Kap. 6.5.1) läuft die Reaktion insgesamt sehr schnell ab

Mit den bisherigen Untersuchungen lässt sich kein Rückschluss auf den Mechanismus der Reaktion und die Sonderstellung der Styrol-Tropfgröße ziehen. Auf Basis der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden und vor allem kinetische Simulationsmöglichkeiten wie das Programm Predici genutzt werden, um den Mechanismus der Polymerisation im Hinblick auf den Einfluss der Teilchengröße aufzuschlüsseln.

Im Hinblick auf den Stofftransport von den Emulsionstropfen in die Latexteilchen, in denen die Polymerisation stattfindet ist zu sagen, dass anhand des gemessenen Einbauverhältnisses und anhand der resultierenden Teilchengrößen des Polymers die Stofftransportgeschwindigkeit immer hoch genug war. Abweichungen hierzu ergaben sich bei Kombinationen mit geringem Umsatz, bei denen das Produkt der Polymerisation hauptsächlich eine Emulsion der Monomere mit geringem Anteil Polymer ist.

Unabhängig von der Größe der Emulsionstropfen von 400 nm, 800 nm und 1200 nm wurden innerhalb von 2 Minuten im 21 m gewickelten Rohrreaktor (Innendurchmesser 2 mm) stehts das erwartete Einbauverhältnis von 30/70 Styrol zu BA und ungefähr dieselbe Teilchengröße von 46 bis 69 nm beobachtet.

7 Ausblick

Es wurden Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung durchgeführt und dabei eine Leitfähigkeitselektrode verwendet, deren Abmessungen größer war (Zentimetermaßstab), als der Maßstab des Reaktors. Es ist nicht auszuschließen, dass dies die Ergebnisse beeinflusst hat, sodass vorhandene kleine Einflüsse und Unterschiede nicht entdeckt werden konnten. Für weitere Arbeiten sollte zunächst eine kleinere Messzelle im Maßstab des Reaktors (Millimetermaßstab) gebaut werden.

In dieser Arbeit wurden zwei baugleiche Dispergierpumpen eingesetzt, aber beobachtet, dass bei den erzeugten Emulsionen beider Pumpen ein Unterschied nicht ausgeschlossen werden konnte. Hierfür kann zum Beispiel der Aufstellort (Pumpen waren übereinander aufgebaut) oder unterschiedliche Zuleitungsgeometrien verantwortlich sein. In weiteren Studien sollte dies näher untersucht werden, um festzustellen, ob Unterschiede zwischen den Pumpen tatsächlich bestehen.

Ein weiterer Ansatz für weitere Studien ist die Verbesserung der Tropfengrößenbestimmung der Emulsionen vor der Polymerisation. Die Messung durch DLS dauerte länger als die Verweilzeit der Emulsion im Reaktor. Daher war die Messung instabiler Emulsionen erschwert oder unmöglich, was den Bereich an Tropfengrößen für die Untersuchungen eingrenzte. Eine In-line-Messung der Tropfengröße würde den zugänglichen Emulsionstropfengrößenbereich erweitern und ein größeres Fenster für Untersuchungen zum Einfluss der Tropfengrößen öffnen. Es wurde in dieser Arbeit ein Einfluss der Emulsionstropfengröße festgestellt und insbesondere ein großer Einfluss der Tropfengröße in der Styrolemulsion beobachtet. Die Ursachen sind anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig. Eine Vergrößerung des zugänglichen Tropfengrößenbereichs sowie begleitende kinetische Rechnungen mit Predici können hier einen Aufschluss des Einflusses ermöglichen.

Die Verweilzeiten im Reaktor betragen maximal 2 Minuten und waren durch die maximale Länge des Reaktors von 21 m und der Mindestfördermenge von 0.6 g/s bestimmt. Trivialerweise würde eine Verlängerung des Reaktors zu einer höheren Verweilzeit und höherem Umsatz führen, ohne dass sich die Strömungsbedingungen im Reaktor ändern. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Wicklungsgeometrie oder Strömungsbedingungen sollten daher zum Beispiel mit noch geringerer Strömungsgeschwindigkeit oder mit einem höheren Innendurchmesser des Rohrreaktors (Schlauch) durchgeführt werden. Es sollte dann untersucht werden, ob bei diesem weniger turbulenten Strömungsregime (geringere Reynolds-Zahl) der Einfluss der

Dean-Wirbel beziehungsweise der Anzahl der Stangen größer ist. Ein weiterer Ansatz wäre die Schlauchdurchmesser des gewickelten Reaktors von 2 mm Innendurchmesser zu erhöhen oder zu verringern, um Reynoldszahlen im laminareren oder turbulenteren Strömungsregime zu erhalten, ohne die mittlere Verweilzeit zu ändern zu müssen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass bei dem vorliegenden System eine Erhöhung der Anzahl an Stangen bzw. der Anzahl an Wicklungen keinen Einfluss mehr auf das entstehende Polymer hat. Weitere Untersuchungen können daher in die andere Richtung gehen und die Mindestmenge an Wicklungen suchen, ab der sich ein negativer Einfluss auf die Produkteigenschaften zeigt. Bei einer kreisförmigen Wicklung des Schlauchs ohne Windungen außen um 7 Stangen wurden im Vergleich zu der alternierenden Wicklung geringere Umsätze erhalten, so dass diese Art des Wickelns nicht weiter untersucht und verfolgt wurde. Die Untersuchungen sollten zudem durch CFD-Rechnungen begleitet werden.

In dieser Arbeit wurde beobachtet, dass der Umsatz mit steigendem Monomergehalt sinkt. Dies ist anhand der 0,1-Kinetik nicht zu erwarten und wurde darauf zurückgeführt, dass bei steigendem Monomergehalt die Menge an flüssiger Phase geringer ist. Dies führt zum Beispiel zu einer kleineren absoluten Menge an Mizellen und kleineren absoluten Menge an Monomer in der flüssigen Phase. Für weitere Studien sollte dieser Einfluss des Monomergehalts durch Simulationen mit Predici überprüft werden, um zu bestimmen, ob die vermuteten Gründe tatsächlich die Ursache sind.

8 Literatur

- [1] R. Kniesburg, *Einsatz der Miliprozess-technik für kontinuierliche Blockcopolymerisation*, Dissertation, Hamburg, **2012**.
- [2] C. Herrmann, W. Hübinger, J. Kremeskötter, R. Minges, J. Schmidt-Thümmes, H.-U. Moritz, W. Schmidt, M. Ridder, *Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung chemischer Reaktionen*, **1999**, Patent EP 0 944 431 B1.
- [3] C. Retusch, *Reaktionstechnische Untersuchungen zur schnellen kontinuierlichen Emulsionspolymerisation im multiskaligen Milli-Reaktor*, Dissertation, Hamburg, **2013**.
- [4] Zion Market Research, *Emulsion Polymers Market (Acrylics, Styrene-butadiene Latex, Vinyl Acetate Polymers, Polyurethane, and Others) for Paints & Coatings, Paper & Paperboard, Adhesives, Textiles & Non-woven, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2014 – 2020*, **2015**.
- [5] A. M. van Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, **2005**.
- [6] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie, Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1975**.
- [7] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2018*, www.plasticseurope.org, **2019**.
- [8] D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [9] Die Geschichte des Kautschuks in der Welt, <https://kautschuk.de/geschichte/> (letzter Zugriff: **03/2019**).
- [10] Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk*, DE 250690 (C), **1909**.
- [11] Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld, *Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten*, DE 265221 (C), **1913**.
- [12] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [13] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [14] A. M. van Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, **2005**.

- [15] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2002**.
- [16] L. N. Butler, C. M. Fellows, R. G. Gilbert, *Effects of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints*, Prog. Org. Coat., **2005**, Vol. 53, 112-118.
- [17] C. L. Yuan, Z. Z. Xu, M. X. Fan, H. Y. Liu, Y. H. Xie, T. Zhu, *Study on characteristics and harm of surfactants*, J. Chem. Pharm. Res., **2014**, Vol. 6, No. 7, 2233-2237.
- [18] E. W. S. Hagan, M. N. Charalambides, C. R. T. Young, T. J. S. Learner, S. Hackney, *Viscoelastic properties of latex paint films in tension: Influence of the inorganic phase and surfactants*, Prog. Org. Coat., **2010**, Vol. 69, 73-81.
- [19] W. D. Harkins, *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*, J. Am. Chem. Soc., **1947**, Vol. 69, 1428-1444.
- [20] W. V. Smith, R. H. Ewart, *Kinetics of Emulsion Polymerization*, J. Chem. Phys., **1948**, Vol. 16, No. 6, 592-599.
- [21] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. I. Recalculation and Extension of the Smith-Ewart Theory*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 623-641.
- [22] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. II. Review Of Experimental Data in the Coontext of the Revised Smith-Ewart Theory*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 643-664.
- [23] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. III. Theoretical Prediction of the Effects of Slow Termination Rate within Latex Particles*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 665-685.
- [24] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. IV. Experimental Verification of the Theory Based on Slow Termination Rate within Latex Particles*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 687-710.
- [25] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. V. Lowest Theoretical Limits of the Ratio k_t/k_p* , J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 2853-2857.
- [26] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. VI. Concentration of Monomers in Latex Particles*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 2859-2879.
- [27] J. L. Gardon, *Emulsion Polymerization. VII. Effects of Instantaneous Chain Termination During the Interval of Particle Nucleation*, J. Polym. Sci.: Part A, **1971**, Vol. 9, 2763-2773.
- [28] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1978**, Vol. 16, 1953-1979.
- [29] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. II. Nucleation in Emulsifier-Free Systems Investigated by Seed Polymerization*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1979**, Vol. 17, 3033-3045.

- [30] F.K. Hansen, J. Ugelstad, *Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. III. Nucleation in Systems with Anionic Emulsifier Investigated by Seeded and Unseeded Polymerization*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1979**, Vol. 17, 3047-3067.
- [31] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. IV. Nucleation in Monomer Droplets*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1979**, Vol. 17, 3069-3082.
- [32] D. R. Weyenberg, D. E. Findlay, J. Cekada Jr., A. E. Bey, *Anionic Emulsion Polymerization of Siloxanes*, J. Polym. Sci.: Part C, **1969**, No. 27, 27-34.
- [33] A. Held, F. M. Bauer, S. Mecking, *Coordination polymerization of ethylene in water by Pd(II) and Ni(II) catalysts*, Chem. Comm., **2000**, Vol. 4, 301-302.
- [34] F. M. Bauer, S. Mecking, *Aqueous Homo- and Copolymerization of Ethylene by Neutral Nickel(II) Complexes*, Macromolecules, **2001**, Vol. 34, 1165-1171.
- [35] K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions*, Macromol. Chem. Phys., **2000**, Vol. 201, No.1, 1-5.
- [36] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization: a mechanistic approach*, Acad. Press., San Diego, **1995**.
- [37] D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization. Theory and practice*, Appl. Sci., London, **1975**.
- [38] K. D. Hermanson, E. W. Kaler, *Transition from Microemulsion to Emulsion Polymerization: Mechanism and Final Properties*, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., **2004**, Vol. 42, 5253-5261.
- [39] C. D. Anderson, E.D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Elucidation of the Miniemulsion Stabilization Mechanism and Polymerization Kinetics*, J. Appl. Polym. Sci., **2003**, Vol. 90, 3987-3993.
- [40] N. Friis, A. E. Hamielec, *Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers*, ACS Symp. Ser., **1976**, Vol. 24, 82-91.
- [41] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization*, Macromolecules, **1984**, Vol. 17, 2520-2529.
- [42] M. Gosecka, T. Basinska, S. Slomkowski, A. Tracz, M. M. Chehimi, *Mechanism of Particle Formation in Radical Emulsion Copolymerization of Styrene with α -tert-Butoxy- ω -Vinylbenzyl-Polyglycidol Macromonomer*, Polym. (United Kingdom), **2014**, Vol. 55, 788-797.
- [43] W. Fowler, *Elucidation of Emulsion Polymerisation Mechanism based upon Copolymer Studies*, J. Vinyl Polym., **1969**, Vol. 1, 139-174.
- [44] Z. Li, H. Cheng, C. C. Han, *Mechanism of Narrowly Dispersed Latex Formation in a Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene in Acetone-Water Mixture*, Macromolecules, **2012**, Vol. 45, 3231-3239.

- [45] M. Okubo, H. Kobayashi, T. Matoba, Y. Oshima, *Incorporation of Nonionic Emulsifiers inside Particles in Emulsion polymerization: Mechanism and Methods of Suppression*, Langmuir, **2006**, Vol. 22, 8727-8731.
- [46] H. G. Elias, *Makromoleküle*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [47] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**.
- [48] A. S. Sarac, *Redox polymerization*, Prog. Polym. Sci., **1999**, 24, 1149-1204.
- [49] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase*, Nature, **1942**, Vol. 150, No. 3803, 336-337.
- [50] J. M. Asua, H. A. S. Schoonbrood, *Reactive surfactants in heterophase polymerization*, Acta Polym., **1998**, Vol. 49, 671-686.
- [51] A. Guyot, *Polymerizable surfactants*, Current Opinion in Colloid. & Interface Sci., **1996**, Vol. 1, 580-586.
- [52] T. Nagamune, A. Ueda, S. Nagai, *Synthesis of (AB)_n-Type Block Copolymers Employing Surface-Active Macro-Azo Initiators*, J. Appl. Polym. Sci., **1996**, Vol. 62, 359-365.
- [53] S. S. Ivanchev, V. N. Pavljuchenko, N. A. Byrdina, *Elementary Reactions of the Emulsion Polymerization of Styrene with the Localization of radical Formation Acts at the Interface*, J. Polym. Sci.: Part A, **1987**, Vol. 25, 47-62.
- [54] T. R. Aslamazova, V. I. Yeliseyeva, K. Tauer, K. Wiener, Y. V. Pimenova, U. Kazul'ke, *Study of the Emulsifier-free Polymerization of Alkyl(meth)acrylates in the presence of a Surface-Active Initiator, and of the Properties of the formed Latexes*, Polym. Sci. U.S.S.R., **1990**, Vol. 32, No. 12, 2541-1546.
- [55] J. M. H. Kusters, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Kinetics of Particle Growth in Emulsion Polymerization Systems with Surface-Active Initiators*, Macromolecules, **1992**, Vol. 25, 7043-7050.
- [56] K. Tauer, S. Kosmella, *Synthesis, Characterization and Application of Surface Active Initiators*, Polym. Inter., **1993**, Vol. 30, 253-258.
- [57] T. Hamaide, A. Revillon, A. Guyot, *Radical Transfer on Styrenic Macromonomers of Polyoxyethylene – II. Studies on Model Compounds*, Eur. Polym. J., **1987**, Vol. 23, No. 10, 787-794.
- [58] F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot, *Surfactants with transfer agent properties (transurfs) in styrene emulsion polymerization*, Colloid. Polym. Sci., **1995**, Vol. 273, 999-1007.
- [59] F. Vidal, T. Hamaide, *Non-ionic thiol-ended surfactants*, Polym. Bull., **1995**, Vol. 35, 1-7.

- [60] F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot, *Steric stabilization of Polystyrene Colloids Using Thiol-ended Polyethylene Oxide*, Polym. Adv. Technol., **1995**, Vol. 6, 473-479.
- [61] A. Guyot, F. Vidal, *Inifer srufactants in emulsion polymerization*, Polym. Bull., **1995**, Vol. 34, 569-576.
- [62] A. Laschewsky, *Oligoethyleneoxide spacer groups in polymerizable surfactants*, Colloid. Polym. Sci., **1991**, Vol. 269, 785-794.
- [63] S.-L. Tsaur, R. M. Fitch, *Preparation and Properties of Polystyrene Model Colloids I. Preparation of Surface-Active Monomer and Model Colloids Derived Therefrom*, J. Colloid. & Interface Sci., **1987**, Vol. 115, No. 2, 450-462.
- [64] W. De Winter, A. Mariën, *Monomeric emulsifiers 2, Hydrolytic stability*, Makromol. Chem., Rapid Commun., **1984**, Vol. 5, 593-596.
- [65] M. Torstensson, B. Ranby, A. Hult, *Monomeric Surfactants for Surface Modification of Polymers*, Macromolecules, **1990**, Vol. 23, No. 1, 126-132.
- [66] C. S. Chern, Y. C. Chen, *Stability of the polymerizable surfactant stabilized latex particles during semibatch emulsion polymerization*, Colloid. Polym. Sci., **1997**, Vol. 275, 124-130.
- [67] S. Abele, A. Zicmanis, C. Graillat, A. Guyot, *Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants – Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates 2. Emulsion Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate*, Langmuir, **1999**, Vol. 15, 1045-1051.
- [68] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, 6. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [69] M. Baerns, et al., *Technische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [70] C. S. Chern, *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics*, Prog. Polym. Sci., **2006**, Vol. 31, 443-486.
- [71] L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, A. Klein, *Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter*, J. Polym. Sci.: Part A, **1996**, Vol. 34, 461-473.
- [72] L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, A. Klein, *Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter. II. Importance of Maximum in Rate of Polymerization*, J. Polym. Sci.: Part A, **1999**, Vol. 37, 4066-4072.
- [73] L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, A. Klein, *Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter. III. Effect of Initial Monomer/Water Ratio*, J. Polym. Sci.: Part A, **1999**, Vol. 37, 4073-4089.

- [74] S. Carro, J. Herrera-Ordóñez, J. Castillo-Tejas, *On the Evolution of the Rate of Polymerization, Number and Size Distribution of Particles in Styrene Emulsion Polymerization Above CMC*, J. Polym. Sci.: Part A, **2010**, Vol. 48, 3152-3160.
- [75] R. G. W. Norrish, F. R. S. and E. F. Brookman, *The mechanism of polymerization reactions I. The polymerization of styrene and methyl methacrylate*, Proc. Roy. Soc. London, Series A, **1939**, Vol. 171, No. 945, 147-171.
- [76] G. V. Schulz, F. Blaschke, *Polymerisationsreaktionen mit explosivem Verlauf*, Ztschr. Elektrochem., **1941**, Bd. 47, Nr. 11, 749-761.
- [77] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters*, Die Makromol. Chemie, **1948**, Vol. 1, No. 3, 169-198.
- [78] K. Horie, I. Mita, H. Kambe, *Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. I. Diffusion-Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene*, J. Polym. Sci.: Part A, **1968**, Vol. 6, 2663-2676.
- [79] S. K. Soh, D. C. Sundberg, *Diffusion-Controlled Vinyl Polymerization. II. Limitations on the Gel Effekt*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1982**, Vol. 20, 1315-1329.
- [80] I. Mita, K. Horie, *Diffusion-Controlled Reactions in Polymer Systems*, Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys., **1987**, Vol. 27, No. 1, 91-169.
- [81] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Surfactant-Free Emulsion Polymerizations: Predictions of the Coagulative Nucleation Theory*, Macromolecules, **1987**, Vol. 20, 2922-2930.
- [82] J. Herrera-Ordóñez, R. Olayo, S. Carro, *The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects*, J. Macromol. Sci. Part C, **2004**, Vol. 44, No. 3, 207-229.
- [83] A. Sood, P. K. Lodhi, *Modeling Evidence in Support of Coagulative Nucleation Theory*, J. Appl. Polym. Sci., **2011**, Vol. 122, 517-531.
- [84] I. Kühn, K. Tauer, *Nucleation in Emulsion Polymerization: A New Experimental Study. I. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene*, Macromolecules, **1995**, Vol. 28, 8122-8128.
- [85] W. J. Priest, *Particle Growth in the Aqueous Polymerization of vinyl Acetate*, J. Phys. Chem., **1952**, Vol. 56, 1077-1082.
- [86] R. M. Fitch, C. H. Tsai, *Particle formation in polymer colloids, III: prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory*, Polymer Colloids, Plenum, New York, **1971**.
- [87] K. Tauer, P. Nazaran, *Mechanism and Modeling of Emulsion Polymerization: New Ideas and Concepts – I. Particle Nucleation*, Macromol. Symp., **2010**, Vol. 288, 1-8.

- [88] G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1983**, Vol. 21, 269-291.
- [89] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms*, Polymer, **2007**, Vol. 48, 6965-6991.
- [90] F. T. Wall, *The Structure of Vinyl Copolymers*, J. Am. Chem. Soc., **1941**, Vol. 63, No. 7, 1862-1866.
- [91] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, J. Am. Chem. Soc., **1944**, Vol. 66, 1594-1501.
- [92] T. Alfrey Jr., G. Goldfinger, *The Mechanism of Copolymerization*, J. Chem. Phys., **1944**, Vol. 12, No. 6, 205-209.
- [93] F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, *Copolymerization. II. The Copolymerization of Acrylonitrile, Methyl Methacrylate, Styrene and Vinylidene Chloride*, J. Am. Chem. Soc., 1945, Vol. 67, 1701-1705.
- [94] M. Fineman, S. D. Ross, *Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization*, J. Polym. Sci., **1950**, Vol. 5, No. 2, 259-265.
- [95] T. Kelen, F. Tüdös, *Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method*, J. Macromol. Sci.-Chem., **1975**, Vol. 9, No. 1, 1-27.
- [96] T. Alfrey Jr., C. C. Price, *Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization*, J. Pol. Sci., **1947**, Vol. 2, No. 1, 101-106.
- [97] L. K. Kostanski, A. E. Hamielec, *Influence of temperature on butyl acrylate – styrene copolymerization parameters*, Polymer, **1992**, Vol. 33, No. 17, 3706-3710.
- [98] G. Chambard, B. Klumperman, A. L. German, *Dependance of chemical composition of styrene/butyl acrylate copolymers on temperature and molecular weight*, Polymer, **1999**, Vol. 40, 4459-4463.
- [99] J. Šňupárek Jr, F. Krška, *Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate*, J. Appl. Polym. Sci., **1976**, Vol. 20, 1753-1764.
- [100] X. Xu, X. Ge, Z. Zhang, M. Zhang, *Copolymerisation of styrene with acrylates in emulsion and microemulsion*, Polymer, **1998**, Vol. 39, No. 22, 5321-5325.

- [101] G. Kaszás, T. Földes-Bereznich, F. Tüdös, *Kinetics of radical copolymerization – XI Investigation of the rate of initiation and copolymer composition of the system styrene-butyl acrylate-benzene*, Eur. Polym. J., **1984**, Vol. 20, No. 4, 395-398.
- [102] E. B. Nauman, *Residence Time Theory*, Ind. Eng. Chem. Res., **2008**, Vol. 47, 3752-3766.
- [103] P. V. Danckwerts, *Continuous flow systems. Distribution of residence time*, Chem. Eng. Sci., **1953**, Vol. 2, No. 1, 1-13.
- [104] I. Langmuir, *The velocity of reactions in gases moving through heated vessels and the effect of convection and diffusion*, J. Am. Chem. Soc., **1908**, Vol. 30, 1742-1754.
- [105] E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2004**.
- [106] H. Kramers, G. Alberda, *Frequency response analysis of continuous flow systems*, Chem. Eng. Sci., **1953**, Vol 2, 173-181.
- [107] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [108] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, 2. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [109] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung – Produkte und Prozesse optimieren*, 5., überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2008**.
- [110] P. J. Oles, *Fractional Factorial Experimental Design as a Teaching Tool for Quantitative Analysis*, J. Chem. Educ., **1998**, Vol. 75, No. 3, 357-359.
- [111] H. M. Smallwood, *Design of Experiments in Industrial Research*, Anal. Chem., **1947**, Vol. 19, No. 12, 950- 952.
- [112] G. E. P. Box, *Statistical Design in the Study of Analytical Methods*, Intern. Congr. Anal. Chem., **1952**, Vol. 77, 879-891.
- [113] I. B. Rubin, C. K. Bayne, *Statistical Designs for the Optimization of the Nitrogen-Phosphorus Gas Chromatographic Detector Response*, Anal. Chem., **1979**, Vol. 51, No. 4, 541-546.
- [114] D. J. Leggett, *Instrumental Simplex Optimization*, J. Chem. Educ., **1983**, Vol. 60, No. 9, 707-710.
- [115] M. Otto, W. Wegschneider, *Multifactor Model for the Optimization of Selectivity in Reversed-Phase Chromatography*, J. Chromatogr., **1983**, 258, 11-22.
- [116] R. S. Strange, *Introduction to Experiment Design for Chemists*, J. Chem. Educ., **1990**, Vol. 67, No. 2, 113-115.

- [117] S. Wold, *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?*, Chemom. Intell. Lab. Syst., **1995**, Vol. 30, 109-115.
- [118] STATCON GmbH, Kurs *Statistische Versuchsplanung*, Hamburg, **2017**.
- [119] G. Pólya, *Über den zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und das Momentenproblem*, Math. Z., **1920**, Vol. 8, Issue 3-4, 171-181.
- [120] J. W. Lindeberg, *Eine neue Herleitung des Exponentialgesetzes in der Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Math. Z., **1922**, Band 15, 211-225.
- [121] C. Daniel, *Use of Half-Normal Plots in Interpreting factorial Two-Level Experiments*, Technometrics, **1959**, Vol. 1, No. 4, 311-341.
- [122] Metrohm AG, Application Bulletin 102/2 d, *Konduktometrie*.
- [123] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, 1. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [124] <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/t-half2.html>, **29.11.2020** (letzter Zugriff).
- [125] <https://www.wako-chemicals.de/de/produkte/spezialchemikalien/wasserloesliche-initiatoren/va-044>, **29.11.2020** (letzter Zugriff).
- [126] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, E. Weise, *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19: Polyacryl-Verbindungen bis Quecksilber*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.
- [127] L. K. Konstanski, A. E. Hamielec, *Thermal styrene/butyl acrylate co-oligomerization in a continuous stirred tank reactor*, Polymer, **1994**, Vol. 35, No. 19, 4168-4174.
- [128] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Kinetic and Polymer Microstructure of the Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene*, Macromolecules, **2001**, 34, 5147-5157.
- [129] M. F. Llauro-Darricades, C. Pichot, J. Guillot, L. Rios G., M. A. Cruz E., C. Guzman C., *Microstructure study of styrene/n-butyl acrylate emulsion copolymers by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Polymer, **1986**, Vol. 27, 889-898.
- [130] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2 Technologie*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, New York, **1992**.
- [131] *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. I, 2nd Ed., Interscience Publishers, New York, **1985**.
- [132] Merck Chemikaliendatenbank, <http://www.chemdat.info> (letzter Zugriff **10.2018**).
- [133] Aldrich Chemikalienkatalog, <http://www.sigmaaldrich.com> (letzter Zugriff **10.2018**).







[134] Gefahrstoffverordnung und Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste etc., *Technische Regeln für Gefahrstoffe*, Verlagsgesellschaft Weinheim GmbH, **1991**.







[135] Fink Chem + Tec, *Bedienungsanleitung Reaktionsmischpumpe HMR 060*, Leinfelden-Echterdingen, **2016**.


9 Anhang

9.1 Sicherheit und Entsorgung

Tab. 9.1: Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien.^[132, 133]

Substanz	Gefahrensymbol	H-Sätze	P-Sätze
Aceton		225, 319, 336 EUH: 066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ammoniumperoxodisulfat CAS: 7727-54-0		272, 302, 315, 317, 319, 334, 335	220, 261, 280, 305+351+338, 342+311,
2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan]dihydrochlorid CAS: 27776-21-2		228, 240, 302, 317	260, 280
<i>n</i> -Butylacrylat CAS: 141-32-2		226, 302+312+332, 315, 317, 319, 335, 412	261, 273, 280, 305+351+338
Chloroform-d CAS: 865-49-6		302, 315, 319, 331, 351, 361d, 372	260, 280, 301+312+330, 304+340+312, 305+351+338, 403+233
Dibenzyltoluol (Marlotherm SH) CAS: 26898-17-9		304, 413	273, 301+310, 331, 405, 501

Substanz	Gefahrensymbol	H-Sätze	P-Sätze
Ethanol CAS: 64-17-5		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Kaliumchlorid CAS: 7447-40-7	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.		
Methanol CAS: 67-56-1		225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235
4-Methoxyphenol CAS: 150-76-5		302, 317, 319, 361d, 412	201, 273, 280, 308+313, 333+313, 337+313
Natriumdodecyl- benzolsulfonat CAS: 25155-30-0		302, 315, 318	280, 301+312+330, 305+351+338+310
Styrol CAS: 100-42-5		226, 332, 315, 319, 361d, 372	210, 302+352, 305+351+338, 314
Tetrahydrofuran CAS: 109-99-9		225, 302, 319, 335, 351 EUH: 019	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235

Substanz	Gefahrensymbol	H-Sätze	P-Sätze
Toluol CAS: 108-88-3		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+310+330, 302+352, 314, 403+233

Die verwendeten Chemikalien wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung entsorgt.^[134]

9.2 Verwendete Geräte und Software

Dispergierpumpe

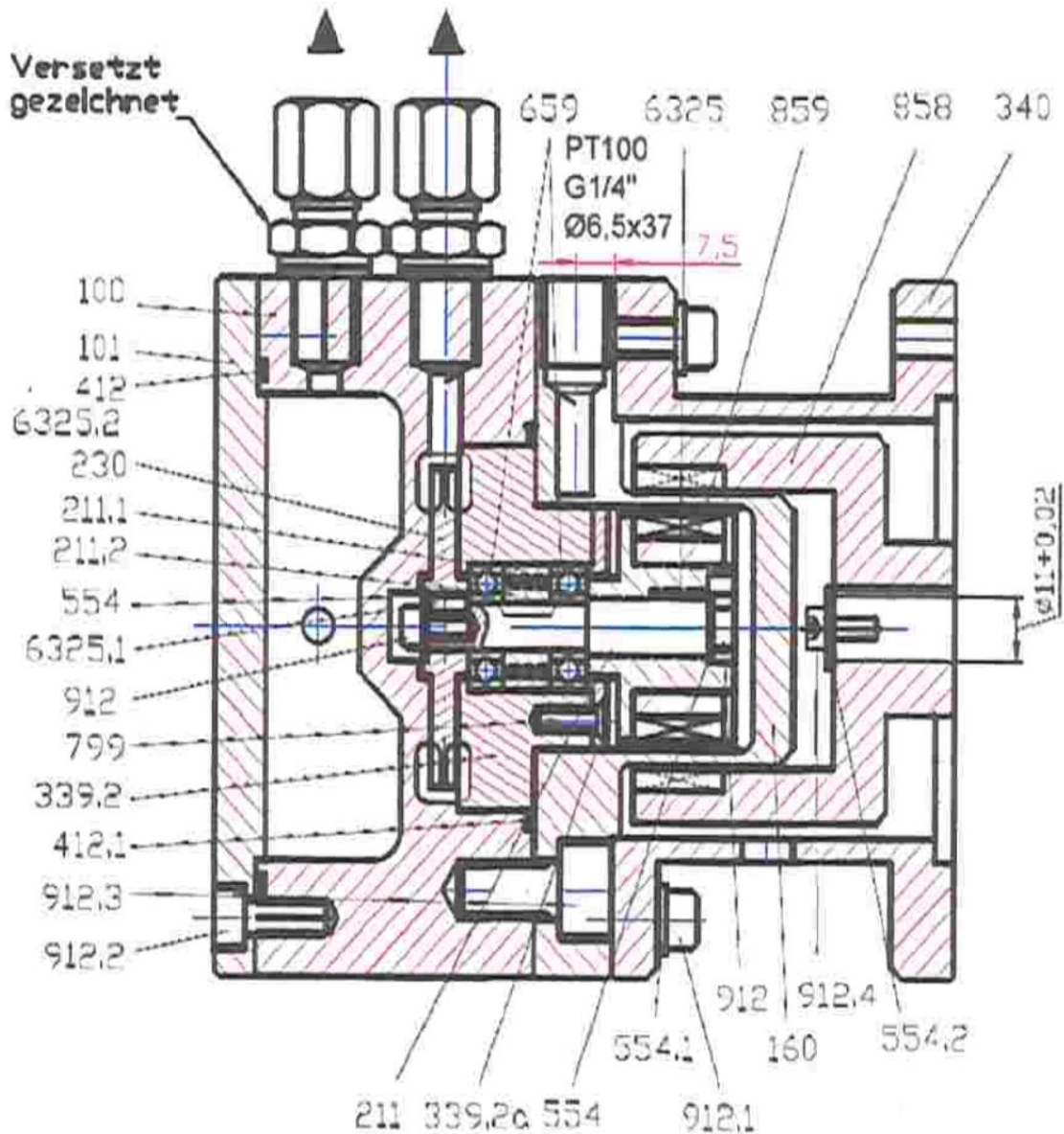


Abbildung 9.1: Technische Zeichnung der Dispergierpumpe.^[135]

Tabelle 9.2: Abmessungen der Dispergierpumpe.^[135]

Laufgrad	Ø 55 mm	Höhe: 5.05 mm
Unterbrecher	Ø 55.4 mm	Höhe: 5.4 mm
Kanal	Ø 60 x 40 mm	Tiefe: 2.5 mm

Milli-Reaktor-Aufbau

Reaktor: Bohlender PTFE-Schlauch, Innendurchmesser 2 mm, Außendurchmesser 3 mm

Pumpe 1 - 4: ProMinent Gamma/L, Gamma X und Gamma/5B

Waage 1 – 4: Mettler Toledo GB 3002, Panda 7

Dispergierpumpe 1 und 2: Fink Chem. + Tec. Espira 02

Thermostat: Julabo MH-5, Temperiermedium: Marlotherm SH

Drucksensor: Ashcroft KFX-HT

Feldbus: ADLink, ND-6030, ND-6017

Gaschromatographie (GC)

Modell: Agilent 7820A

Autosampler: Agilent CombiPal

Trennsäule: WCOT Fused Silica (50 cm, 320 µm)

Trärgas: Wasserstoff

Injektor-, Detektortemperatur: 200 °C, 250 °C

Interner Standard: Toluol (70 mg)

Probenmenge: 0.4 µL

Gelpermeationschromotographie (GPC)

Pumpe: Intelligent Pump AI-12-13

Degasser: Knauer WellChrom K-5002

RI-Detektor: Schambeck SFD RI 2000

Autosampler: Knauer Marathon 816

Trennsäule: Mixed B-Säule PL-Gel (10 µm)

UV-Detektor: Hitachi/Merck 655A-22

Laufmittel: THF

Probenmenge: 20 µL

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Modell: Malvern Zetasizer Nano ZS

Mikrowellentrocknungswaage

Modell: CEM SmartSystem

¹³C-HRMAS NMR-Spektroskopie

Modell: Bruker Avance II (400 MHz), bestückt mit 4 mm Doppelresonanz-MAS Probe

Spinning-Geschwindigkeit: 5 kHz

Betriebsfrequenz für ¹³C: 100.66 MHz

90° Pulslänge: 4.4 us

Recycle-Verzögerung: 8 s

Temperatur: 40 °C

Entkoppelungssequenz: tppm (two-pulse phase-modulated)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Modell: Mettler Toledo DCS 1

Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (Kryo-TEM)

Modell: Tecnai G2 Spirit TWIN, FEI Company

Weitere Software

Microsoft Office Word 2010, Excel 2010, PowerPoint 2010

Zeichenprogramme ChemDraw 11 Pro, Inkscape 0.48

Steuerung Lab View 13, Lab Vision 10

Auswertung Design Expert 10, Origin 10

Datenbanken SciFinder, CLAKS

9.3 Ergänzende Informationen zu den einzelnen Kapiteln

Kapitel 6.1

Verweilzeitverhalten in der Dispergierpumpe

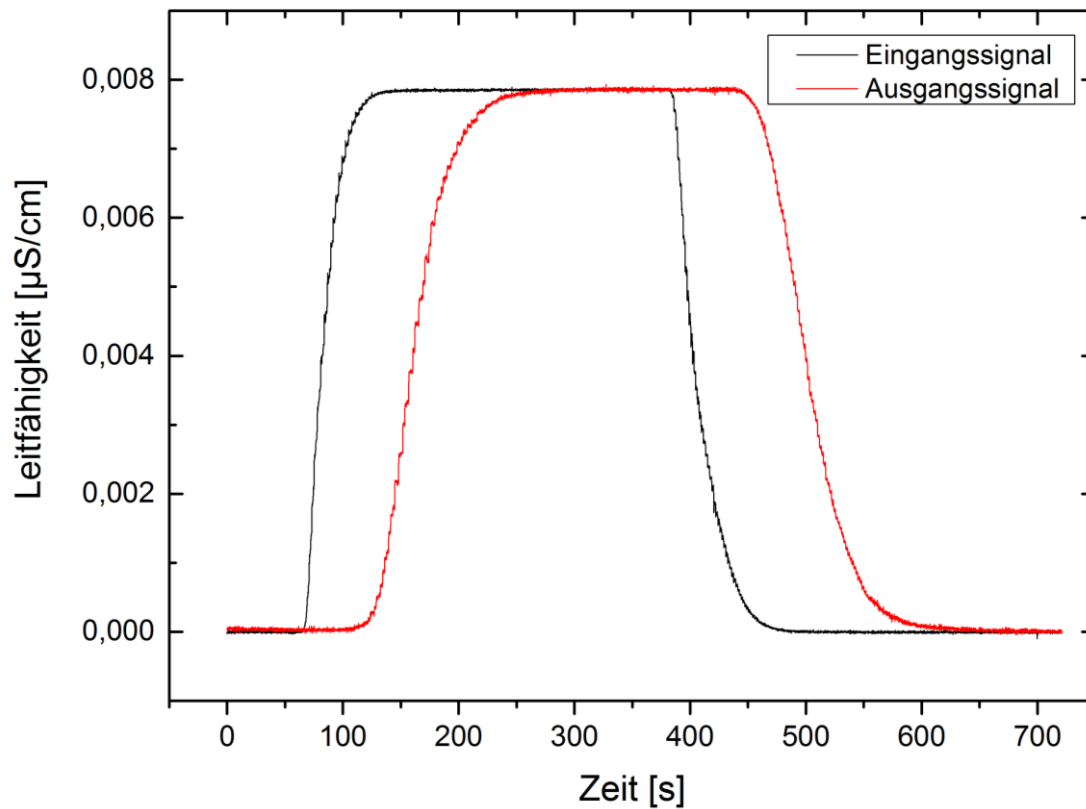


Abbildung 9.3: Ein- und Ausgangssignal einer Leitfähigkeitsmessung der Dispergierpumpe gegen die Zeit für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s bei einer Drehfrequenz von 0 Hz. Der *Tracer*strom wurde mit Wasser ersetzt, sodass sich die Signale wieder mit der Basislinie vereinen.

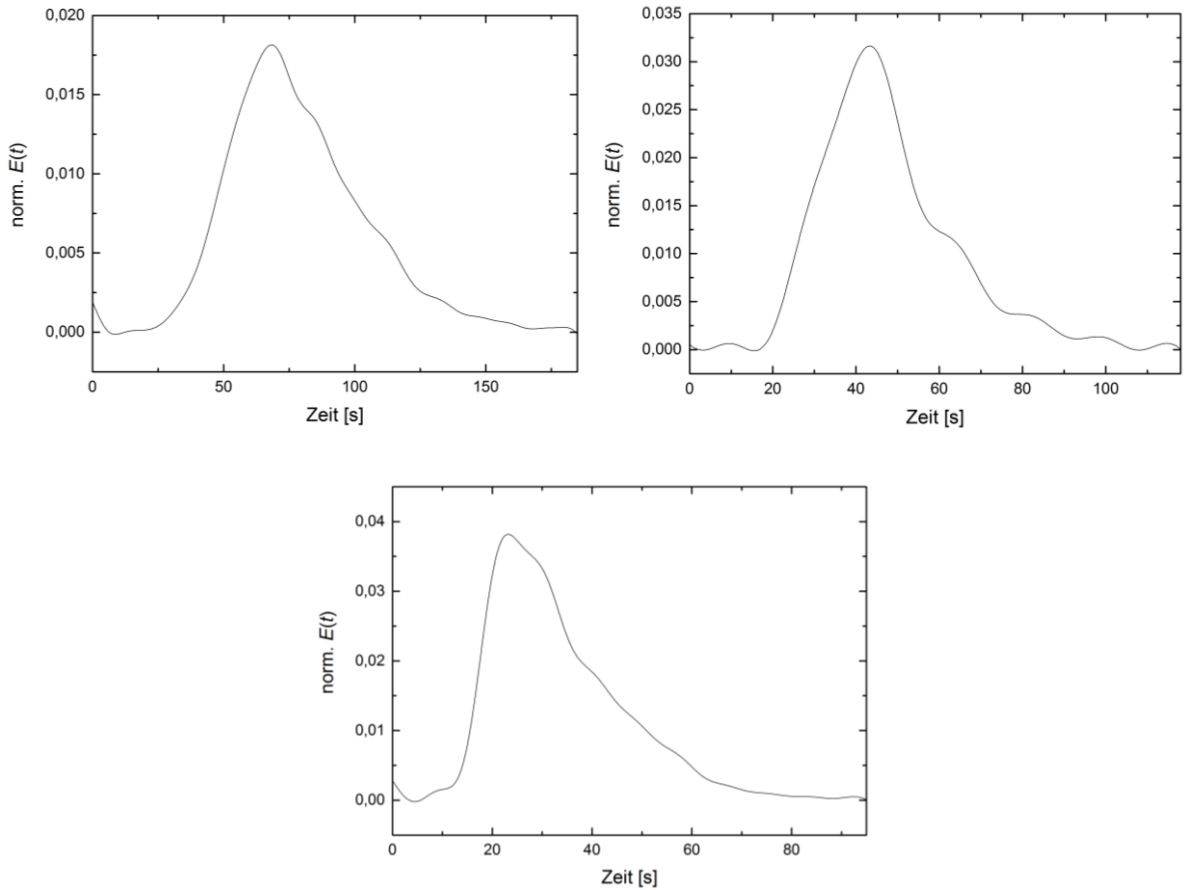


Abbildung 9.4: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit bei einer Drehfrequenz von 0 Hz für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s (oben links), 1.0 g/s (oben rechts) und 1.4 g/s (unten).

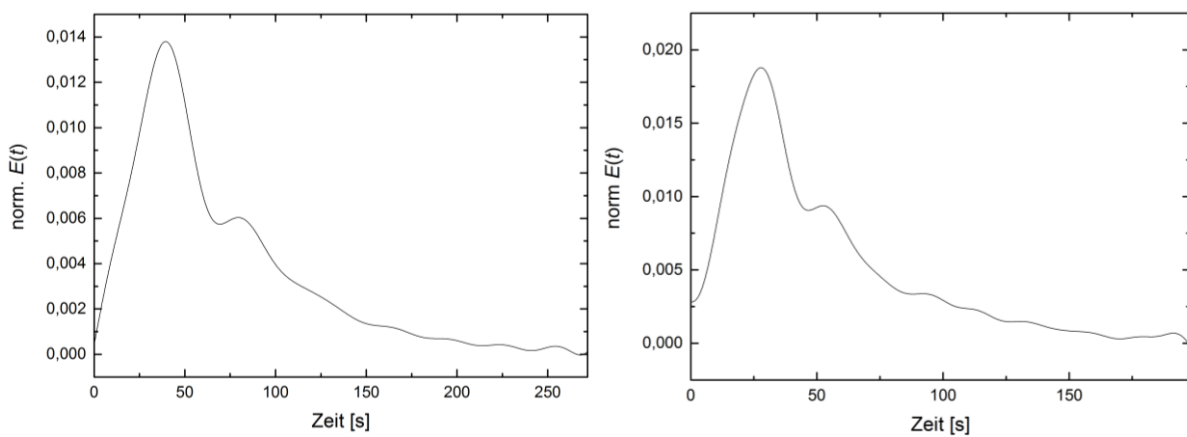


Abbildung 9.5.1: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit bei einer Drehfrequenz von 10 Hz für einen Massendurchsatz von 0.8 g/s (links), 1.0 g/s (rechts).

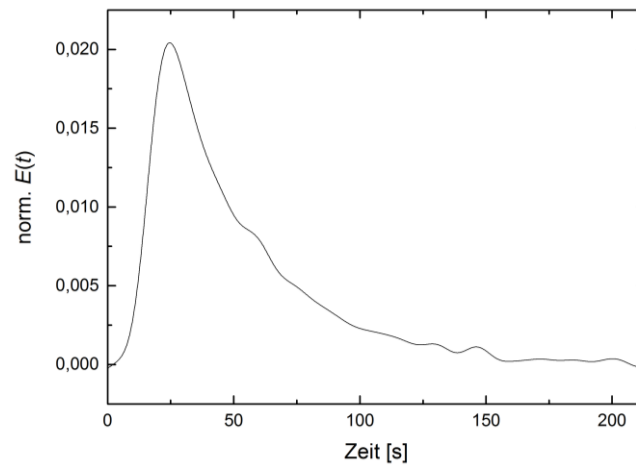


Abbildung 9.5.2: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit bei einer Drehfrequenz von 10 Hz für einen Massendurchsatz von 1.4 g/s.

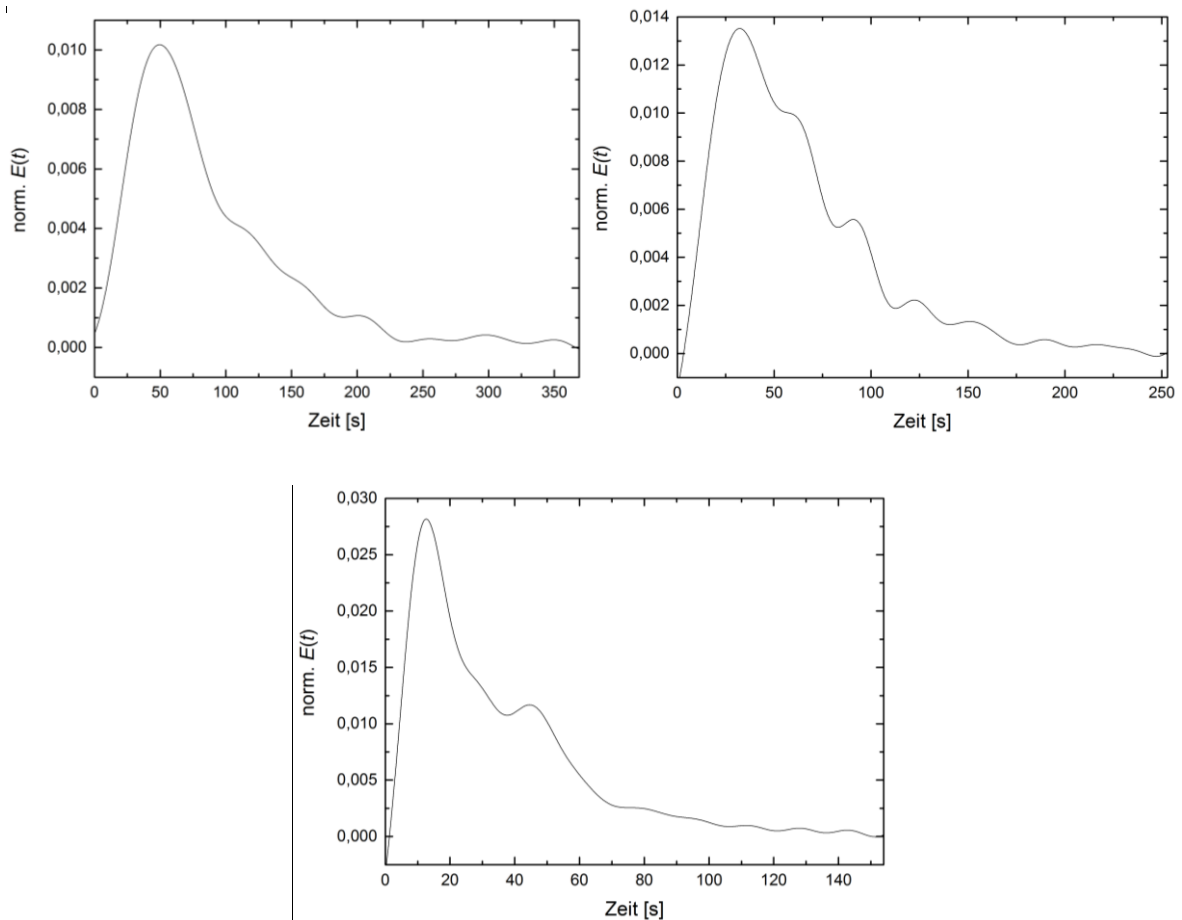


Abbildung 9.6: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit bei einer Drehfrequenz von 30 Hz für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s (oben links), 0.8 g/s (oben rechts) und 1.4 g/s (unten).

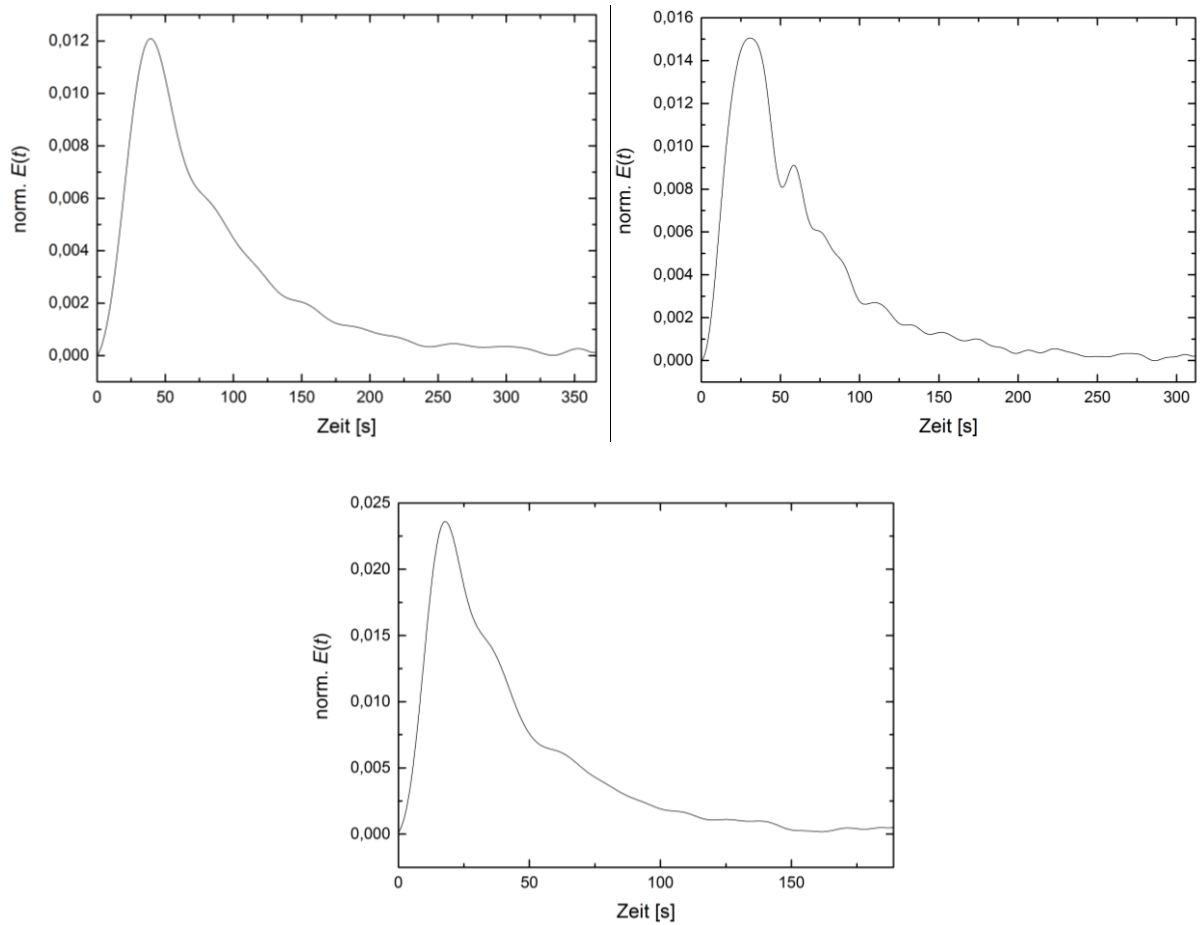


Abbildung 9.7: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ der Dispergierpumpe gegen die Zeit bei einer Drehfrequenz von 50 Hz für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s (oben links), 0.8 g/s (oben rechts) und 1.0 g/s (unten).

Kapitel 6.2**Einfluss der Dispergierpumpe auf die Erstellung von Emulsionen**

Tabelle 9.3: Erste statistische Versuchsreihe zur Fragestellung, ob die Dispergierpumpe als Einflussfaktor für die Erzeugung unterschiedlicher Emulsionstropfengrößen geeignet ist. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt. Der Masendurchsatz sämtlicher Messungen betrug 1 g/s.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Anteil Styrol [%]	Tropfen- größe [nm]	Standard- abweichung [± nm]
1	10	2	50.0	80	1619	60.70
2	30	10	27.5	50	1455	105.1
3	10	10	50.0	20	1736	173.9
4	50	5	5.0	20	nicht stabil	
5	50	5	50.0	80	282.0	52.63
6	30	10	27.5	50	1677	157.2
7	10	5	5.0	80	nicht stabil	
8	10	5	5.0	20	nicht stabil	
9	50	5	50.0	20	596.6	15.48
10	50	5	50.0	20	1344	67.87
11	50	10	5.0	80	783.3	127.7
12	50	10	50.0	80	912.6	25.49
13	30	10	27.5	50	1653	67.87
14	50	5	5.0	20	708.0	69.06
15	50	10	5.0	80	nicht stabil	
16	10	5	50.0	20	nicht stabil	
17	10	5	50.0	80	nicht stabil	
18	10	5	5.0	80	nicht stabil	
19	10	5	5.0	20	nicht stabil	

Tabelle 9.4: Zweite statistische Versuchsreihe zur Fragestellung, ob die Dispergierpumpe als Einflussfaktor für die Erzeugung unterschiedlicher Emulsionstropfengrößen geeignet ist. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt. Der Masendurchsatz sämtlicher Messungen betrug 1 g/s. Das Mischungsverhältnis von S/BA betrug 50/50.

Run	Monomergelhalt [%]	Emulgatorgelhalt [%]	Drehfrequenz Dispergierpumpe [Hz]	Tropfengröße [nm]	Standardabweichung [± nm]
1	25.0	2.00	50.0	1212	175.4
2	40.0	7.20	44.5	1071	58.35
3	50.0	9.20	20.0	964.4	487.6
4	42.9	6.00	28.3	1391	96.19
5	50.0	4.90	50.0	933.3	11.88
6	45.5	14.9	25.4	658.7	39.28
7	33.3	15.0	39.8	1144	87.57
8	25.0	4.70	20.0	2056	470.7
9	42.1	2.00	20.0	2174	571.6
10	50.0	15.0	50.0	287.7	13.9
11	50.0	10.9	39.5	625.3	59.36
12	25.0	11.8	29.2	1573	110.1
13	27.3	6.90	30.8	1599	76.21
14	25.0	15.0	20.0	1647	182.1
15	42.1	11.8	48.8	813.3	24.5
16	33.3	11.0	20.6	1608	515.5
17	41.7	2.20	43.3	1287	14.64
18	30.8	10.1	42.9	1169	62.5
19	25.0	13.7	50.0	1179	84.35
20	37.5	10.6	32.8	950.2	284.7
21	42.9	6.00	28.3	1431	54.35
22	43.8	15.0	37.7	670.4	59.07
23	50.0	2.00	29.1	1470	108.5

Run	Monomergehalt [%]	Emulgatorgehalt [%]	Drehfrequenz Dispergierpumpe [Hz]	Tropfengröße [nm]	Standardabweichung [\pm nm]
24	25.0	11.8	29.1	1610	201.3
25	30.8	2.10	30.2	1716	86.12
26	41.7	2.20	43.3	1218	25.01
27	31.3	6.00	50.0	1211	28.29
28	42.1	11.8	48.8	902.4	18.21
29	25.0	5.90	42.0	1361	12.01
30	33.3	11.0	20.6	1325	537.8

Tabelle 9.5: Modell zur Beschreibung des Einflusses der Dispergierpumpe auf die Größe der Emulsionstropfen. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Emulsionstropfen [nm] =	Emulsionstropfen [nm] =	p-Wert	VIF
+ 1234.34	+ 1234.34 \pm 18.76		
- 324.85 * A	- 324.85 \pm 26.67 * A	< 0.0001	1.06
- 327.52 * B	- 327.52 \pm 27.50 * B	< 0.0001	1.05
- 270.17 * C	- 270.17 \pm 26.45 * C	< 0.0001	1.06
- 203.83 * AB	- 203.83 \pm 37.55 * AB	0.0458	1.05
+ 73.40 * AC	+ 73.40 \pm 34.76 * AC	< 0.0001	1.05
+ 177.99 * BC	+ 177.99 \pm 37.69 * BC	< 0.0001	1.06
Lack of fit	4.67	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9535$	$R^2_{\text{adj}} = 0.9413$	
Faktoren (Modellgrenzen)	A = Monomergehalt (25 % bis 50 %)		
	B = Emulgatorgehalt (2 % bis 15 %)		
	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (20 Hz bis 50 Hz)		

Kapitel 6.3**Gezielte Einstellung der Größe der Emulsionstropfen bei der Emulgierung****Kapitel 6.3.1****Vergleich der beiden Dispergierpumpen**

Tabelle 9.6: Statistische Versuchsreihe zum Dispergierpumpenvergleich. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Die Emulsionstropfengrößen wurden mittels DLS bestimmt.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Massen- durchsatz [g/s]	Disper- gier- pumpe	Monomer	Tropfen- größe [nm]
1	50	10	50	1.00	2	BA	537
2	50	10	50	1.00	2	BA	625
3	50	10	50	1.00	2	BA	589
4	30	5	40	1.00	2	BA	1348
5	50	5	40	1.00	1	S	2042
6	30	10	40	1.00	2	S	1440
7	30	5	40	1.00	2	BA	1349
8	50	5	40	1.00	1	S	1517
9	30	5	50	0.75	1	S	1944
10	50	5	40	1.00	1	S	1693
11	50	10	40	0.75	1	BA	777
12	50	10	40	0.75	1	BA	850
13	30	10	40	1.00	2	S	1319
14	30	5	40	1.00	2	BA	1259
15	30	10	40	1.00	2	S	1188
16	50	5	40	0.75	2	S	1028
17	50	5	40	0.75	2	S	1330
18	50	5	40	0.75	2	S	1451
19	30	5	50	0.75	1	S	1794
20	50	10	40	0.75	1	BA	691
21	30	5	50	0.75	1	S	1963

Tabelle 9.7: Modell zur Beschreibung des Dispergierpumpenvergleiches. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Emulsionstropfen [nm] =	Emulsionstropfen [nm] =	p-Wert	VIF
+ 2500.8	+ 1246.9 ± 36.9		
- 15.5 * A	- 155.1 ± 35.0 * A	< 0.0001	
- 83.0 * B	- 207.5 ± 36.9 * B	< 0.0001	
- 0.97 * C	- 4.8 ± 36.9 * C	0.8972	
+ 603.4 * D	+ 75.4 ± 36.9 * D	0.0601	
- 330.1 * E	- 165.1 ± 36.9 * E	< 0.0001	
+ 206.0 * F	+ 206.0 ± 36.9 * F	< 0.0001	
Lack of fit	1.13	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9292$	$R^2_{\text{adj}} = 0.8990$	
Faktoren	A = Monomergehalt (30 % bis 50 %)		
(Modellgrenzen)	B = Emulgatorgehalt (5 % bis 10 %)		
	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (40 Hz bis 50 Hz)		
	D = Massendurchsatz (0.75 g/s bis 1.00 g/s)		
	E = Pumpe (1 bzw. 2)		
	F = Monomer (S bzw. BA)		

Kapitel 6.3.2**Einflussfaktoren auf die Größe der Emulsionstropfen**

Tabelle 9.8: Statistische Versuchsreihe zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die Tropfengröße der Emulsion mit dem Monomer BA. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Massen- durchsatz [g/s]	Tropfengröße Emulsion BA[nm]	Standard- abweichung [± nm]
1	30	5	50	1.4	279.0	13.13
2	10	10	50	0.6	555.6	40.66
3	10	10	10	1.4	5000	unstabil
4	30	5	10	1.4	172.1	12.95
5	10	10	50	1.4	640.1	35.61
6	30	10	10	0.6	348.0	68.39
7	10	5	50	0.6	593.3	52.98
8	30	5	50	0.6	251.9	42.93
9	10	10	10	0.6	5000	unstabil
10	30	10	50	0.6	323.9	69.88
11	30	10	50	1.4	316.6	50.98
12	20	7.5	30	1.0	513.8	44.42
13	10	5	10	1.4	5000	unstabil
14	10	5	10	0.6	5000	unstabil
15	20	7.5	30	1.0	658.9	127.3
16	30	5	10	0.6	190.0	27.92
17	10	5	50	1.4	461.9	79.89
18	20	7.5	30	1.0	624.5	50.73
19	30	10	10	1.4	388.7	74.40

Tabelle 9.9: Statistische Versuchsreihe zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die Tropfengröße der Emulsion mit dem Monomer Styrol. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Massen- durchsatz [g/s]	Tropfengröße Emulsion Styrol [nm]	Standard- abweichung [± nm]
1	30	5	50	1.4	243.4	20.32
2	10	10	50	0.6	690.6	29.44
3	10	10	10	1.4	5000	unstabil
4	30	5	10	1.4	416.1	85.71
5	10	10	50	1.4	935.4	61.53
6	30	10	10	0.6	300.0	14.53
7	10	5	50	0.6	678.1	62.67
8	30	5	50	0.6	213.1	11.38
9	10	10	10	0.6	5000	unstabil
10	30	10	50	0.6	258.7	14.34
11	30	10	50	1.4	186.6	29.17
12	20	7.5	30	1.0	895.6	55.01
13	10	5	10	1.4	5000	unstabil
14	10	5	10	0.6	5000	unstabil
15	20	7.5	30	1.0	1080	123.7
16	30	5	10	0.6	197.3	15.90
17	10	5	50	1.4	456.2	74.23
18	20	7.5	30	1.0	738.1	119.9
19	30	10	10	1.4	206.3	28.33

Tabelle 9.10: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer BA. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Emulsionstropfen [nm] =	Emulsionstropfen [nm] =	p-Wert	VIF
+ 9028.89	+ 1532.57 ± 17.44		
- 166.62 * A	- 1104.78 ± 17.44 * A	< 0.0001	1.00
- 291.96 * C	- 1248.79 ± 17.44 * C	< 0.0001	1.00
+ 5.57 * AC	+ 1113.86 ± 17.44 * AC	< 0.0001	1.00
Lack of fit	0.82	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R ² = 0.9989	R ² _{adj} = 0.9987	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

Tabelle 9.11: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer Styrol. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Emulsionstropfen [nm] =	Emulsionstropfen [nm] =	p-Wert	VIF
+ 8969.99	+ 1548.64 ± 27.99		
- 160.95 * A	- 1090.88 ± 27.99 * A	< 0.0001	1.00
- 289.25 * C	- 1296.39 ± 27.99 * C	< 0.0001	1.00
+ 5.32 * AC	+ 1064.08 ± 27.99 * AC	< 0.0001	1.00
Lack of fit	0.91	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R ² = 0.9973	R ² _{adj} = 0.9967	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

Kapitel 6.3.4**Modell zur gezielten Einstellung der Emulsionstropfengrößen**

Tabelle 9.12: Statistische Versuchsreihe zur Optimierung der Untersuchung der Einflussgrößen auf die Tropfengröße der Emulsion mit dem Monomer BA. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Tropfengröße Emulsion BA [nm]	Standard- abweichung [± nm]
1	20	7.5	10	1281	153.7
2	10	5	50	1214	91.76
3	10	5	10	5000	unstabil
4	30	5	10	1643	161.3
5	10	10	10	5000	unstabil
6	20	5	30	929.1	126.9
7	10	7.5	30	5000	unstabil
8	10	7.5	10	5000	unstabil
9	30	7.5	30	1186	131.5
10	30	10	10	410.6	21.91
11	10	10	30	935.8	66.22
12	20	5	30	1390	40.85
13	10	10	50	852.9	34.74
14	20	7.5	30	1063	92.54
15	30	10	50	747.3	56.44
16	30	5	50	930.5	56.76
17	20	10	30	1052	56.97
18	20	7.5	50	793.7	74.48
19	20	7.5	30	852.6	75.47
20	20	7.5	50	889.7	60.15

Tabelle 9.13: Statistische Versuchsreihe zur Optimierung der Untersuchung der Einflussgrößen auf die Tropfengröße der Emulsion mit dem Monomer Styrol. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes. Der durchschnittliche Tropfendurchmesser sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden mittels DLS bestimmt.

Run	Monomer- gehalt [%]	Emulgator- gehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Tropfengröße Emulsion Styrol [nm]	Standard- abweichung [± nm]
1	20	7.5	10	5000	unstabil
2	10	5	50	1750	186.5
3	10	5	10	5000	unstabil
4	30	5	10	5000	unstabil
5	10	10	10	5000	unstabil
6	20	5	30	1406	167.5
7	10	7.5	30	2701	170.6
8	10	7.5	10	5000	unstabil
9	30	7.5	30	1749	165.2
10	30	10	10	642.2	63.54
11	10	10	30	5000	unstabil
12	20	5	30	2205	121.2
13	10	10	50	1442	123.0
14	20	7.5	30	1991	151.5
15	30	10	50	1045	49.30
16	30	5	50	1269	85.23
17	20	10	30	1939	82.77
18	20	7.5	50	1450	46.13
19	20	7.5	30	1568	109.9
20	20	7.5	50	1052	91.11

Tabelle 9.14: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer BA bezogen auf den Optimierungsplan. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$\ln(\text{Emulsionstropfen}) [\text{nm}] =$	$\ln(\text{Emulsionstropfen}) [\text{nm}] =$	p-Wert	VIF
+ 10.45	+ 6.73 ± 0.0559		
- 0.079518 * A	- 0.3564 ± 0.0720 * A	0.0001	1.02
- 0.159415 * C	- 0.6687 ± 0.0725 * C	< 0.0001	1.01
+ 0.003085 * AC	+ 0.6170 ± 0.0834 * AC	< 0.0001	1.02
Lack of fit	3.27	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9237$	$R^2_{\text{adj}} = 0.9094$	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

Tabelle 9.15: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer Styrol bezogen auf den Optimierungsplan. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$\ln(\text{Emulsionstropfen}) [\text{nm}] =$	$\ln(\text{Emulsionstropfen}) [\text{nm}] =$	p-Wert	VIF
+ 10.04654	+ 7.38 ± 0.0342		
- 0.051289 * A	- 0.1526 ± 0.0440 * A	0.0032	1.02
- 0.121999 * C	- 0.5651 ± 0.0444 * C	< 0.0001	1.01
+ 0.002183 * AC	+ 0.4366 ± 0.0510 * AC	< 0.0001	1.02
Lack of fit	0.24	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9466$	$R^2_{\text{adj}} = 0.9366$	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

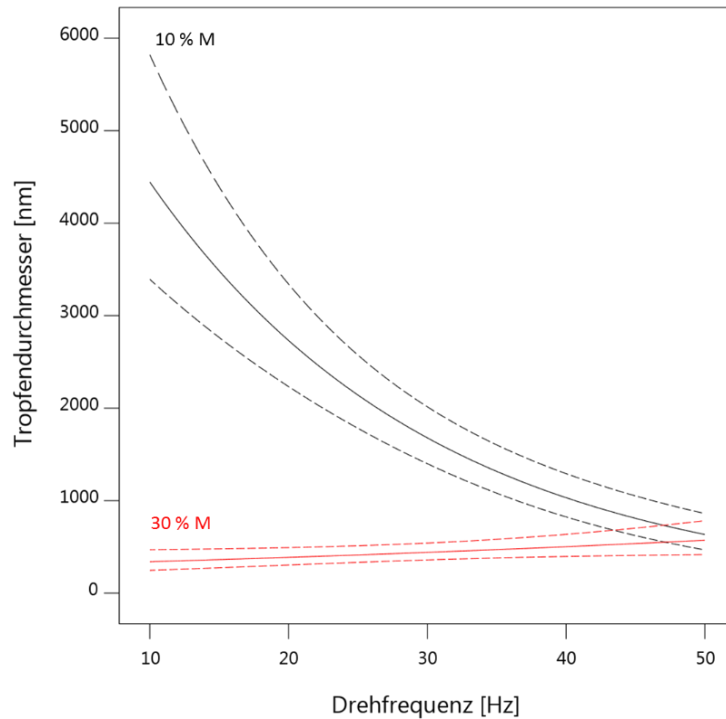


Abbildung 9.8: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser [nm] der BA-Emulsionen aus dem Optimierungsplan gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe 1 [Hz] bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent (% M).

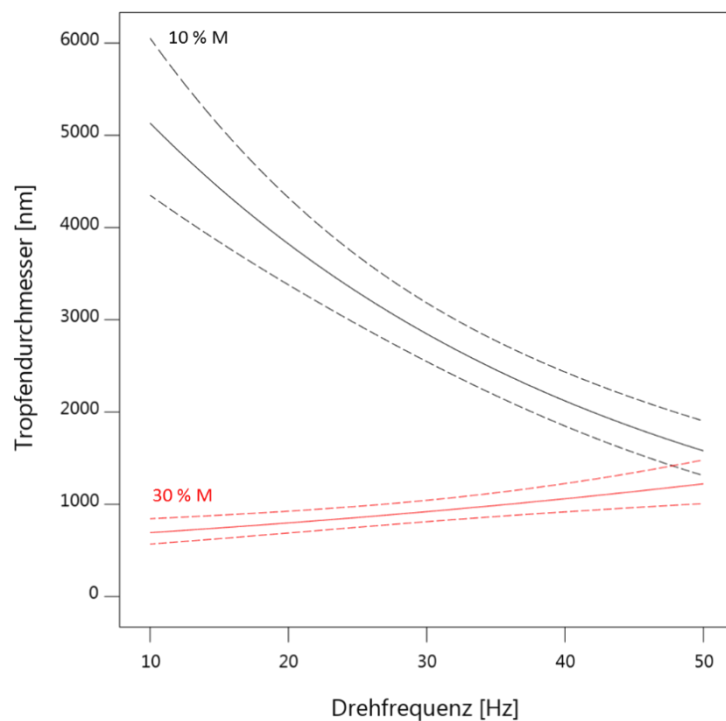


Abbildung 9.9: Auftragung der durchschnittlichen Tropfendurchmesser [nm] der Styrol-Emulsionen aus dem Optimierungsplan gegen die Drehfrequenz der Dispergierpumpe 1 [Hz] bei unterschiedlichen Massenanteilen Monomer in Prozent (% M).

Tabelle 9.16: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer BA bezogen auf den historisch erstellten Plan aus dem *Screening*- und dem Optimierungsplan. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
ln(Emulsionstropfen) [nm] =	ln(Emulsionstropfen) [nm] =	p-Wert	VIF
+ 4.62875	+ 2.87 ± 0.0194		
- 0.035183 * A	- 0.1931 ± 0.0228 * A	< 0.0001	1.00
- 0.073450 * C	- 0.3515 ± 0.0229 * C	< 0.0001	1.00
+ 0.001277 * AC	+ 0.02553 ± 0.0242 * AC	< 0.0001	1.00
Lack of fit	4.32	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R ² = 0.9275	R ² _{adj} = 0.9212	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

Tabelle 9.17: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Emulsion mit dem Monomer Styrol bezogen auf den historisch erstellten Plan aus dem *Screening*- und dem Optimierungsplan. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
ln(Emulsionstropfen) [nm] =	ln(Emulsionstropfen) [nm] =	p-Wert	VIF
+ 8608.90557	+ 1679.85 ± 70.31		
- 149.34529 * A	- 899.88 ± 82.90 * A	< 0.0001	1.00
- 278.96200 * C	- 1224.35 ± 83.04 * C	< 0.0001	1.00
+ 5.21756 * AC	+ 1043.51 ± 87.78 * AC	< 0.0001	1.00
Lack of fit	1.17	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R ² = 0.9360	R ² _{adj} = 0.9305	
Faktoren	A = Monomergehalt (10 % bis 30 %)		
(Modellgrenzen)	C = Drehfrequenz Dispergierpumpe (10 Hz bis 50 Hz)		

Kapitel 6.4**Emulsionspolymerisation von S/BA im gewickelten Rohrreaktor**

Tabelle 9.18: Statistische Versuchsreihe zur Untersuchung der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor mit dem von RETUSCH^[4] verwendeten System unter dem neuen Initiator VA-044. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes bezogen auf das Monomer.

Run	Stan- gen- anzahl	Schlauc hlänge [m]	Massen- durch- satz [g/s]	Tempe- ratur [°C]	Drehfre- quenz Disper- gier- pumpe [Hz]	Mono- mer- gehalt [%]	Emulga- tor- gehalt [%]	Initia- tor- gehalt [%]	Verhält- nis S/BA
1	15	21	2.0	50	50	50	5	0.4	30/70
2	15	9	0.6	90	0	10	10	1.0	70/30
3	15	21	0.6	90	0	50	5	0.4	70/30
4	15	9	2.0	50	0	50	10	0.4	70/30
5	7	21	2.0	50	50	10	10	1.0	70/30
6	7	21	2.0	90	50	10	5	0.4	30/70
7	15	21	0.6	90	50	10	5	1.0	30/70
8	11	15	1.3	70	25	30	7.5	0.7	50/50
9	7	21	0.6	90	50	50	10	0.4	70/30
10	15	9	0.6	90	50	50	10	0.4	30/70
11	15	21	2.0	90	50	50	10	1.0	70/30
12	7	21	0.6	50	0	10	5	0.4	70/30
13	15	9	2.0	90	0	50	5	1.0	30/70
14	7	9	0.6	90	0	50	5	0.4	30/70
15	7	9	0.6	90	50	10	5	1.0	70/30
16	15	9	2.0	90	50	10	5	0.4	70/30
17	7	9	2.0	50	0	10	5	1.0	30/70
18	7	21	2.0	50	0	50	10	0.4	30/70
19	15	21	0.6	50	50	10	10	0.4	70/30
20	15	21	2.0	90	0	10	10	0.4	30/70

Run	Stan- gen- anzahl	Schlauc hlänge [m]	Massen- durch- satz [g/s]	Tempe- ratur [°C]	Drehfre- quenz Disper- gier- pumpe [Hz]	Mono- mer- gehalt [%]	Emulga- tor- gehalt [%]	Initia- tor- gehalt [%]	Verhält- nis S/BA
21	7	9	0.6	50	0	50	10	1.0	70/30
22	7	9	0.6	50	50	10	10	0.4	30/70
23	11	15	1.3	70	25	30	7.5	0.7	50/50
24	15	9	0.6	50	50	50	5	1.0	70/30
25	7	9	2.0	90	0	10	10	0.4	70/30
26	7	21	0.6	90	0	10	10	1.0	30/70
27	7	9	2.0	50	50	50	5	0.4	70/30
28	15	21	2.0	50	0	10	5	1.0	70/30
29	15	21	0.6	50	0	50	10	1.0	30/70
30	7	9	2.0	90	50	50	10	1.0	30/70
31	7	21	2.0	90	0	50	5	1.0	70/30
32	7	21	0.6	50	50	50	5	1.0	30/70
33	15	9	2.0	50	50	10	10	1.0	30/70
34	11	15	1.3	70	25	30	7.5	0.7	50/50
35	15	9	0.6	50	0	10	5	0.4	30/70

Tabelle 9.19: Zielgrößen zur statistische Versuchsreihe zur Untersuchung der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor mit dem von RETUSCH^[4] verwendeten System unter dem neuen Initiator VA-044. Der Umsatz sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden gravimetrisch mittels Mikrowellentrocknung nach 2, 5 und 8 mittleren Verweilzeiten bestimmt.

Run	Umsatz nach 2 VZ [%]	Umsatz nach 5 VZ [%]	Umsatz nach 8 VZ [%]
1	4.78 ± 2.4	4.4 ± 1.7	5.0 ± 2.1
2	11.0 ± 1.4	9.5 ± 3.5	15.8 ± 2.2
3	9.2 ± 4.4	9.1 ± 4.1	8.8 ± 3.4
4	9.2 ± 1.3	9.4 ± 0.6	9.5 ± 1.4
5	7.4 ± 2.4	8.0 ± 1.4	7.9 ± 0.3
6	3.0 ± 1.3	6.5 ± 2.3	5.6 ± 1.1
7	8.3 ± 5.3	41.1 ± 3.1	45.4 ± 0.8
8	8.1 ± 2.3	9.8 ± 1.2	11.0 ± 2.4
9	23.1 ± 2.6	24.1 ± 1.1	23.1 ± 0.9
10	12.6 ± 1.4	13.2 ± 0.4	13.0 ± 0.8
11	12.1 ± 3.3	15.6 ± 4.5	20.7 ± 3.2
12	3.6 ± 1.2	4.8 ± 1.6	5.2 ± 2.2
13	6.6 ± 2.5	6.2 ± 1.2	6.3 ± 0.8
14	7.6 ± 4.4	9.2 ± 1.2	9.7 ± 2.3
15	13.0 ± 1.7	13.1 ± 3.1	13.5 ± 0.5
16	3.7 ± 1.5	4.3 ± 2.2	5.2 ± 1.1
17	6.1 ± 2.6	5.9 ± 1.3	6.0 ± 0.4
18	-	-	-
19	7.4 ± 4.4	9.6 ± 1.4	9.3 ± 1.1
20	23.2 ± 3.3	22.8 ± 1.5	26.1 ± 0.7
21	11.1 ± 0.8	13.4 ± 2.2	13.7 ± 1.6
22	7.6 ± 5.4	8.9 ± 2.2	10.1 ± 2.3
23	11.3 ± 1.1	11.2 ± 0.6	10.8 ± 0.3
24	5.2 ± 1.6	5.9 ± 1.8	5.4 ± 0.9
25	7.3 ± 2.2	7.7 ± 1.9	8.0 ± 0.8
26	69.1 ± 8.3	77.4 ± 4.4	81.9 ± 1.2

Run	Umsatz nach 2 VZ [%]	Umsatz nach 5 VZ [%]	Umsatz nach 8 VZ [%]
27	4.9 ± 1.3	4.9 ± 0.6	5.0 ± 1.0
28	5.4 ± 0.3	4.9 ± 1.1	6.4 ± 0.5
29	4.9 ± 1.2	6.3 ± 4.3	15.5 ± 2.2
30	13.5 ± 0.2	14.4 ± 1.6	14.5 ± 0.8
31	7.0 ± 1.2	7.0 ± 1.8	8.4 ± 1.1
32	5.2 ± 1.0	5.2 ± 0.8	4.9 ± 1.3
33	1.2 ± 1.0	2.0 ± 1.1	1.8 ± 0.6
34	10.6 ± 2.2	10.5 ± 3.6	10.8 ± 2.5
35	1.8 ± 1.5	2.8 ± 1.2	4.0 ± 3.0

Tabelle 9.20: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf den Umsatz der Polymerisationsreaktion. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Umsatz [%] =	Umsatz [%] =	p-Wert	VIF
- 4.26758	+ 13.31 ± 0.6295		
- 0.531379 * A	+ 4.70 ± 0.6609 * B	< 0.0001	1.06
+ 4.00888 * C	- 3.91 ± 0.6609 * C	< 0.0001	1.06
- 0.108904 * D	+ 5.58 ± 0.6609 * D	< 0.0001	1.06
- 0.367890 * E	- 1.65 ± 0.6609 * E	0.0284	1.06
+ 1.06664 * F	+ 4.50 ± 0.6609 * F	< 0.0001	1.06
- 0.070930 * G	- 2.22 ± 0.6609 * G	0.0057	1.06
+ 0.544183 * J	- 3.17 ± 0.6609 * J	0.0004	1.06
- 0.482445 * BC	- 2.10 ± 0.6609 * BC	0.0079	1.06
+ 0.029990 * BD	+ 3.68 ± 0.6609 * BD	0.0001	1.06
+ 0.174415 * BF	+ 2.54 ± 0.6609 * BF	0.0024	1.06
- 0.024427 * BG	- 3.01 ± 0.6609 * BG	0.0007	1.06
- 0.032729 * BJ	- 3.85 ± 0.6609 * BJ	< 0.0001	1.06
- 0.245534 * CD	- 3.36 ± 0.6609 * CD	0.0003	1.06
+ 0.254106 * CG	+ 3.48 ± 0.6609 * CG	0.0002	1.06
+ 0.033750 * DF	+ 1.77 ± 0.6609 * DF	0.0203	1.06
Lack of fit	15.26	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9784$	$R^2_{adj} = 0.9406$	
Faktoren	B = Länge des gewickelten Rohrreaktors (9 m, 15 m, 21 m)		
(Modellgrenzen)	C = Massendurchsatz (0.6 g/s bis 2.0 g/s)		
	D = Temperatur (50 °C bis 90 °C)		
	E = Drehfrequenz der Dispergierpumpe (00 Hz bis 50 Hz)		
	F = Emulgatorgehalt (5 % bis 10 %)		
	G = Monomergehalt (10 % bis 50 %)		
	J = Verhältnis S/BA (30/70, 50/50, 70/30)		

Tabelle 9.21: Statistische Versuchsreihe zur weiteren Untersuchung und Optimierung der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor. Der Umsatz sowie die Standardabweichung vom arithmetischen Mittelwert wurden gaschromatographisch (GC) sowie gravimetrisch mittels Mikrowellentrocknung (MW) bestimmt.

Run	Mono- mergehalt [%]	Emulga- torgehalt [%]	Drehfrequenz Dispergier- pumpe [Hz]	Massen- durchsatz [g/s]	Umsatz mittels GC [nm]	Umsatz mittels MW [nm]
1	30	5	50	1.4	11.6 ± 3.6	13.5 ± 3.3
2	10	10	50	0.6	86.6 ± 4.4	84.6 ± 4.3
3	10	10	10	1.4	63.4 ± 4.2	59.6 ± 2.4
4	30	5	10	1.4	10.3 ± 3.6	13.6 ± 3.6
5	10	10	50	1.4	61.6 ± 2.3	58.8 ± 4.8
6	30	10	10	0.6	30.3 ± 3.3	31.2 ± 4.6
7	10	5	50	0.6	35.3 ± 0.8	36.6 ± 1.3
8	30	5	50	0.6	14.3 ± 2.6	17.6 ± 3.3
9	10	10	10	0.6	84.9 ± 4.3	80.9 ± 2.2
10	30	10	50	0.6	33.4 ± 1.2	32.4 ± 1.1
11	30	10	50	1.4	20.6 ± 0.7	23.3 ± 1.2
12	20	7.5	30	1.0	42.7 ± 3.4	41.2 ± 3.3
13	10	5	10	1.4	27.6 ± 1.4	28.8 ± 2.8
14	10	5	10	0.6	56.8 ± 1.1	53.1 ± 0.7
15	20	7.5	30	1.0	36.1 ± 3.7	36.9 ± 4.1
16	30	5	10	0.6	27.6 ± 6.6	27.7 ± 5.4
17	10	5	50	1.4	19.8 ± 2.6	22.5 ± 2.9
18	20	7.5	30	1.0	42.6 ± 0.6	40.2 ± 0.9
19	30	10	10	1.4	22.9 ± 1.1	24.0 ± 1.8

Tabelle 9.22: Modell zur Beschreibung der Einflussfaktoren auf den Umsatz der Emulsionspolymerisation nach der Versuchsreihe zur weiteren Untersuchung und Optimierung der Emulsionspolymerisation im gewickelten Rohrreaktor. Auswertung mit *Design Expert*. Die Prozentangaben des Monomer- und Emulgatorgehaltes beziehen sich auf den jeweiligen Massenanteil des Stoffes.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren		Modellqualität	
Umsatz [%] =	Umsatz [%] =		p-Wert	VIF
+ 14.01130	+ 38.22 ± 1.23			
- 18.74219 * A	- 7.50 ± 1.34 * A		< 0.0001	1.00
+ 9.75625 * C	+ 11.33 ± 1.34 * C		< 0.0001	1.00
+ 0.447625 * D	- 15.11 ± 1.34 * D		< 0.0001	1.00
- 0.261125 * CD	- 6.53 ± 1.34 * CD		0.0003	1.00
Lack of fit	6.36	nicht signifikant		
Anpassungsgüte	R ² = 0.9475	R ² _{adj} = 0.9326		
Faktoren	A = Massendurchsatz (0.6 g/s bis 1.4 g/s)			
(Modellgrenzen)	C = Emulgatorgehalt (5 % bis 10 %)			
	D = Monomergehalt (10 % bis 30 %)			

Kapitel 6.5

Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf die Polymerisation

Kapitel 6.5.1

Einfluss der Geometrie der Wicklung auf das das Verweilzeitverhalten des gewickelten Rohrreaktors

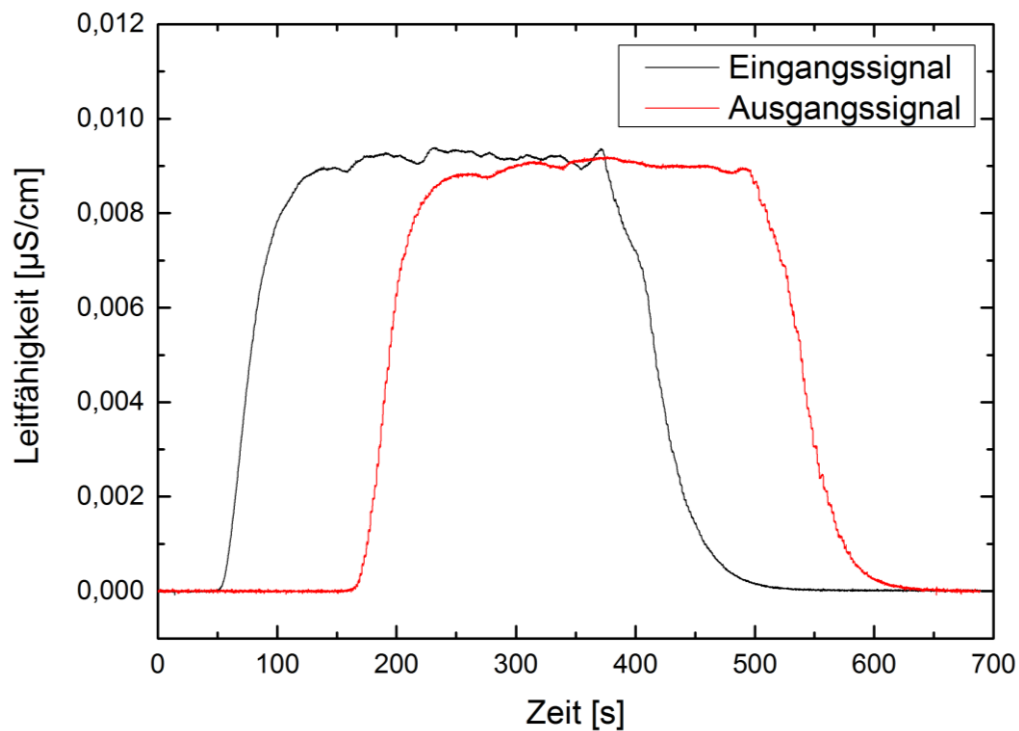


Abbildung 9.10: Beispielhaftes Ein- und Ausgangssignal einer Leitfähigkeitsmessung gegen die Zeit des gewickelten Rohrreaktors bei einer alternierenden Wicklung um 7 Stangen für einen Massendurchsatz von 0.6 g/s. Der *Tracer*strom wurde mit Wasser ersetzt, sodass sich die Signale wieder mit der Basislinie vereinen.

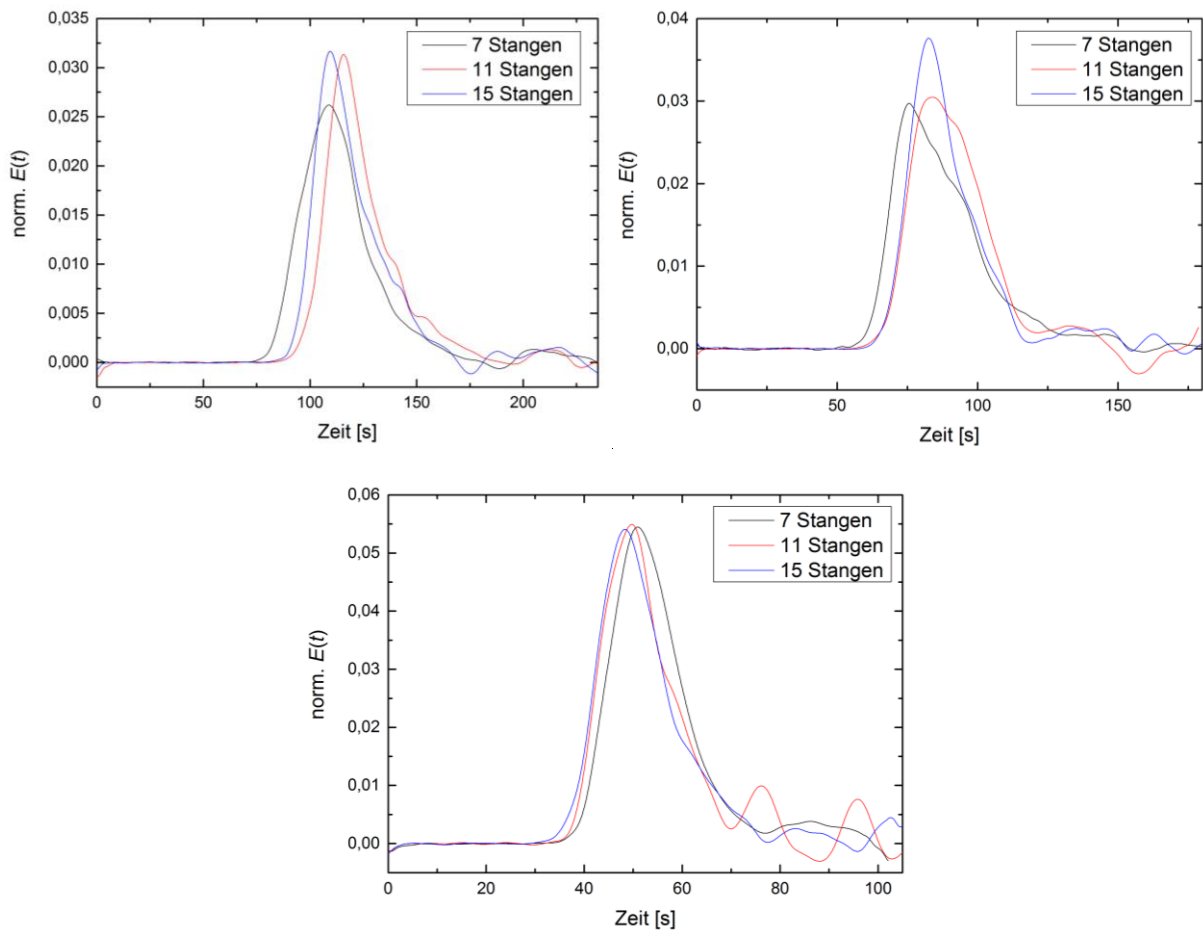


Abbildung 9.11: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gegen die Zeit des gewickelten Rohrreaktors bei einer alternierenden Wicklung um 7, 11 und 15 Stangen für einen Massendurchsatz 0.6 g/s (oben links), 0.8 g/s (oben rechts) und 1.4 g/s (unten).

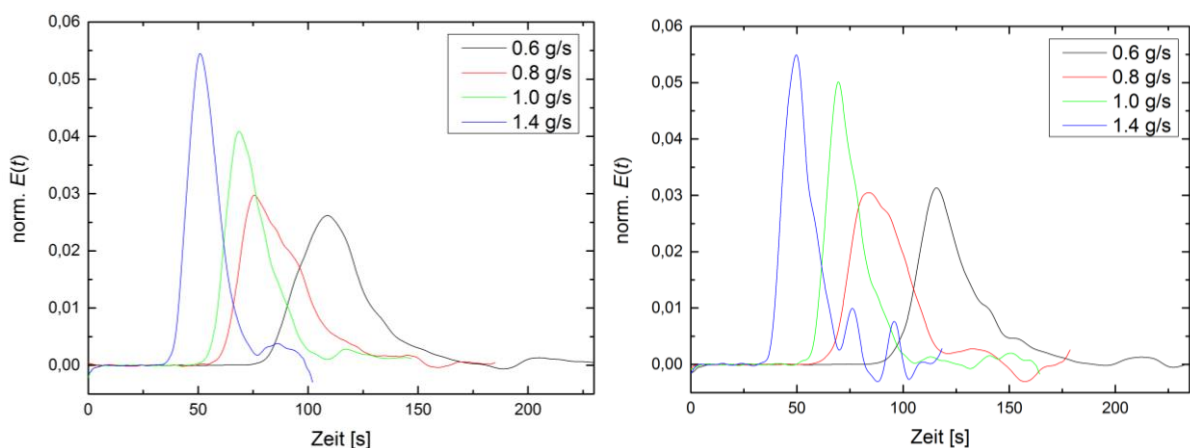


Abbildung 9.12: Normierte Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gegen die Zeit des gewickelten Rohrreaktors für die einzelnen Massendurchsätze bei einer alternierenden Wicklung des Rohrreaktors um 7 Stangen (links) und 11 Stangen (rechts).

Kapitel 6.5.2**Einfluss der Geometrie der Wicklung des Rohrreaktors auf den Umsatz**

Tabelle 9.23: Einwaagen der einzelnen eingesetzten Stoffe. Die Einwaagen sind auf eine Gesamtmasse von 4000 g ausgelegt.

Stoff	Einwaage [g]
Styrol	120.0
BA	280.0
Emulgator bez. auf S	9.0
Emulgator bez. auf BA	21.0
Initiator bez. auf S	1.2
Initiator bez. auf BA	2.8
Wasser bez. auf S	1069.8
Wasser bez. auf BA	2496.2

Tabelle 9.24: Massendurchsätze der einzelnen Förderpumpen für die jeweiligen Gesamtmassendurchsätze. Die Emulgatorlösungen enthalten die auf das jeweilige Monomer bezogene Menge gelösten Initiators.

Förderpumpe	Massendurchsatz [g/s]	Massendurchsatz [g/s]	Massendurchsatz [g/s]
Styrol	0.02	0.02	0.03
BA	0.04	0.06	0.07
Emulgator-Lsg für Styrol	0.27	0.36	0.45
Emulgator-Lsg für BA	0.27	0.36	0.45
	Gesamtmassendurchsatz von 0.6 g/s	Gesamtmassendurchsatz von 0.8 g/s	Gesamtmassendurchsatz von 1.0 g/s

Tabelle 9.25: Einstellungen und Umsätze der einzelnen Versuche zur statistischen Versuchsreihe bezüglich des Einflusses der Wicklungsgeometrie auf den Umsatz der Polymerisationsreaktion.

Run	Stangenanzahl	Gesamtmassen- durchsatz [g/s]	Umsatz GC [%]	Umsatz MW-Trocknung [%]
1	11	1.0	37.6	43.4
2	11	0.8	46.3	51.7
3	11	0.8	49.8	51.5
4	15	0.6	59.7	57.5
5	7	0.8	56.3	52.4
6	15	0.8	52.4	49.9
7	7	1.0	34.6	40.1
8	15	0.8	47.3	49.6
9	7	0.8	49.8	48.7
10	11	0.6	61.7	58.7
11	11	1.0	45.0	42.0
12	11	0.8	44.8	50.8
13	15	1.0	37.6	42.1
14	7	0.6	52.4	54.7
15	11	0.8	41.8	50.0
16	11	0.6	65.3	58.0

Tabelle 9.26: Modell zur Beschreibung des Einflusses der Stangenanzahl und des Massendurchsatzes. Auswertung mit *Design Expert*.

Tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren		Modellqualität	
Umsatz [%] =	Umsatz [%] =		p-Wert	VIF
+ 80.71875	+ 50.07 ± 0.36			
- 38.31250 * B	- 7.66 ± 0.51 * B		< 0.0001	1.00
Lack of fit	1.99	nicht signifikant		
Anpassungsgüte	R ² = 0.9407	R ² _{adj} = 0.9364		
Faktoren	B = Massendurchsatz (0.6 g/s bis 1.0 g/s)			
(Modellgrenzen)				

Kapitel 6.6

Einfluss der Größe der Emulsionstropfen auf die Polymereigenschaften

Für alle durchgeführten Polymerisationen mit unterschiedlich eingestellten Tropfengrößen in den einzelnen Emulsionen galt:

Temperatur = 90 °C, Massendurchsatz = 0.6 g/s, Emulgatoranteil = 6 %, Initiatoranteil = 1 %, 15 Stangen. Monomer und Drehfrequenz wurden entsprechend den Werten des Modells variiert. Die Werte sind in Tabelle 9.27 für die Styrol-Emulsion und in Tabelle 9.28 für die BA-Emulsionen aufgeführt.

Tabelle 9.27:

Styrol	Monomer [%]	Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	15 Stangen
400	30	11	
800	27	20	
1200	26	41	

Tabelle 9.28:

BA	Monomer [%]	Drehfrequenz der Dispergierpumpe [Hz]	15 Stangen
400	29	20	
800	26	31	
1200	31	37	

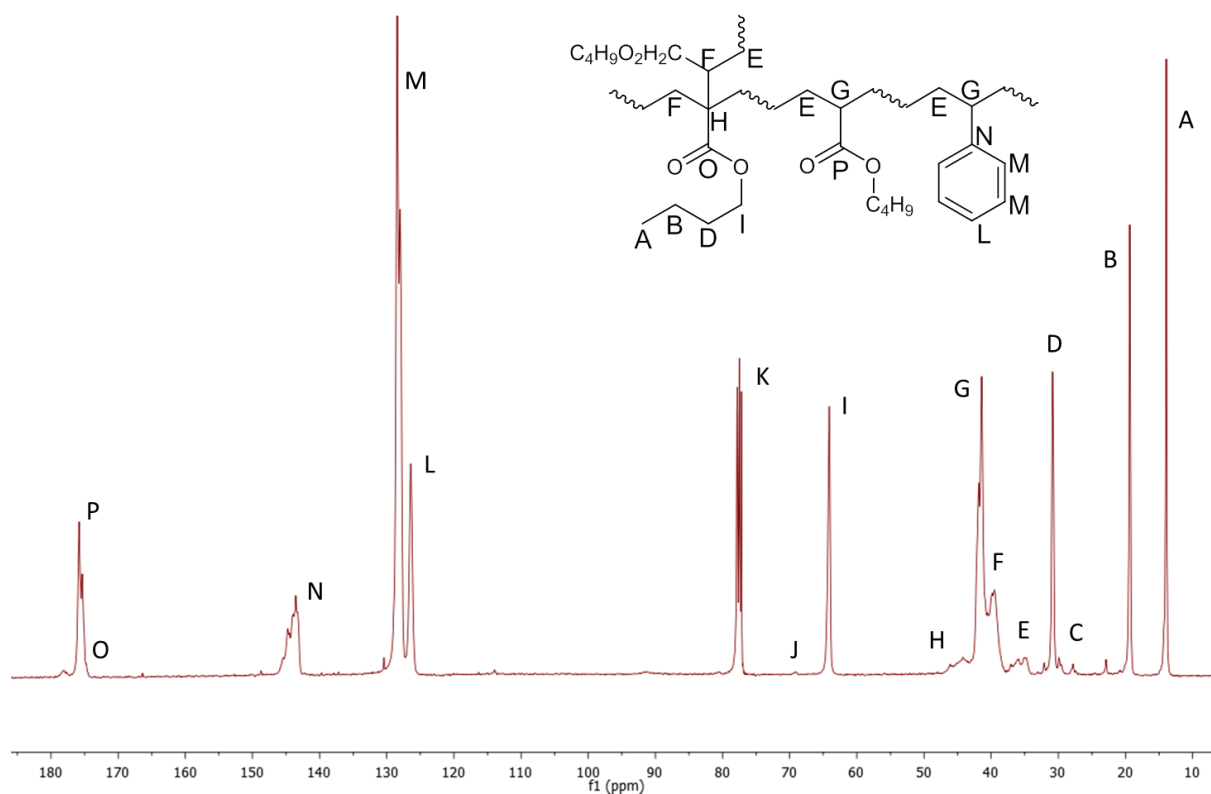


Abbildung 9.13: ^{13}C -HRMAS NMR-Spektrum eines S/n-BA-Copolymers der Zusammensetzung 30/70.

Tabelle 9.29: Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen des ^{13}C NMR-Spektrums des *S/n*-BA-Copolymers.

Signal	chemische Verschiebung [ppm]	Zuordnung
A	13.9	BA CH ₃
B	19.4	BA 3-CH ₂
C	29.3 – 30.1	Endgruppe –CH ₂ CH ₂ COOBu
D	30.9	BA 2-CH ₂
E	34.1 – 37.6	BA-BA CH ₂
F	37.9 – 40.4	CH ₂ /CH mit C _q verbunden
G	41.4	BA CH
H	46.1	quartäres C-Atom C _q
I	64.1	BA 1-CH ₂
J	69.1	Emulgator (SDBS)
K	77.5	CDCl ₃
L	126.4	S CH ₍₄₎
M	128.4	S CH ₍₂₋₃₎
N	144.7	S C ₍₁₎
O	175.3	BA C=O mit C _q verbunden
P	175.8	BA C=O mit C _t verbunden

Tabelle 9.30: Glasübergangstemperaturen der miteingestellten Tropfengrößen in den jeweiligen Emulsionen synthetisierten Polymere.

Run	Tropfengrößen S- und BA-Emulsion [nm – nm]	T_{g,1} [°C] (Aufheizphase)	T_{g,2} [°C] (Abkühlphase)	T_{g,3} [°C] (Aufheizphase)
1	400 – 400	0.3	8.9	1.2
2a	400 – 800	11.7	10.9	11.8
2b		-3.9	-4.1	-1.9
3	400 – 1200	20.3	28.3	22.7
4	800 – 400	- *	- *	- *
5	800 – 800	2.1	13.1	5.4
6a	800 – 1200	3.9	12.6	5.6
6b		16.2	29.8	20.9
6c		8.6	14.1	8.7
7	1200 – 400	-7.5	-14.1	-5.7
8	1200 – 800	25.7	28.7	25.7
9a	1200 – 1200	2.5	-2.6	3.7
9b		14.1	- *	16.3

* Nicht auswertbar

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe und die Arbeit von mir vorher nicht in einem anderen Promotionsverfahren eingereicht wurde. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Hamburg, den 10.03.2021

Aleksandra Baljak