

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

Institut für thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz



DIPLOMARBEIT

HERSTELLUNG MONODISPERSER POLYDIMETHYLSILOXANE
BAU, PLANUNG, INBETRIEBNAHME EINES ROHRREAKTORS

Claus Pschera

Technische Chemie

2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Graz, Datum

Claus Pschera

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Personen, die mich im Laufe meines Studiums und während der Erstellung meiner Diplomarbeit unterstützt haben, herzlich bedanken.

Bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Siebenhofer, der es mir ermöglichte an seinem Institut diese Arbeit zu verfassen. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer DI Georg Witek, der mir stets mit Rat und Tat und mit guten Ideen und Lösungsvorschlägen zur Seite stand.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an alle Mitglieder des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik für die ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Meiner Familie gebührt besonderer Dank. Sie haben mir nicht nur das Studium ermöglicht, sondern sind mir sowohl in den Höhen, als auch Tiefen des Studiums stets zur Seite gestanden. Vielen Dank für eure liebevolle Unterstützung!

Kurzfassung

Bei der Herstellung von Polydimethylsiloxanen werden oft spezielle Produkteigenschaften gewünscht, die neben der Endgruppen vorwiegend von der Kettenlänge abhängen. Eine Methode, die dazu seit einigen Jahren zugänglich ist, und die bei kinetischer Kontrolle der Reaktion zu Polydimethylsiloxanen mit engen Molmassenverteilungen führt, stellt die anionische Ringöffnungspolymerisation dar. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Übertragung der anionischen Ringöffnungspolymerisation von Hexamethylzyklotrisiloxan von einem diskontinuierlichen Prozess in ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines Rohrreaktors im Labormaßstab, der zusätzlich statische Mischelemente enthielt. Um den Einfluss des Reaktorverhaltens auf die Produktqualität abzuklären, wurde der Reaktor hinsichtlich seines hydraulischen Verhaltens charakterisiert. Des Weiteren wurden Dichte und Viskosität von Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Kettenlänge bestimmt, um Rückschlüsse auf das Strömungsverhalten ziehen zu können, das, wie sich herausstellte, für sämtliche Durchflüsse im laminaren Strömungsbereich lag. Das Ziel der Arbeit bestand in der Herstellung monofunktionaler PDMS mit der gewünschten Kettenlänge und möglichst enger Molmassenverteilung. Als Initiator wurde *tert*-Butyllithium und als Kettenabbruchsreagenz Chlortrimethylsilan verwendet. Die Polydimethylsiloxane, die mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ Spektrometrie, $^{29}\text{Si-INEPT}$ und Gelpermeationschromatographie analysiert wurden, zeigten, dass die Herstellung von Polydimethylsiloxanen im engen Molmassenbereich mit Polydispersitätsindizes von $\text{PDI} \leq 1,2$ möglich ist. Die Kontrolle des Molekulargewichts beziehungsweise der stationäre Betrieb waren jedoch mit dieser Anlage noch nicht möglich.

Abstract

Polydimethylsiloxanes have high industrial importance. The physical and chemical properties mainly depend on the chain length of the polymer and the endgroups. The anionic ring opening polymerisation of D_3 with *tert*-butyllithium in the kinetically controlled regime is an interesting route for the synthesis of polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution. In this work the anionic ring opening polymerisation was transferred from a discontinuous into a continuous process. The reaction was first hydrodynamically characterised. Moreover, physical properties of polydimethylsiloxanes with different chain length were measured, to determine their influence on the flow behaviour of the reaction solution in the plug flow reactor. Both, the residence time distribution and the physical properties verified, that the flow in the reactor was laminar. Main objective of this work is the synthesis of monofunctional polydimethylsiloxanes with defined chain length and narrow molecular weight distribution. The reaction was initiated by *tert*-butyllithium and terminated by chlorotrimethylsilane. The products were analysed by SEC, $^1\text{H-NMR}$ and $^{29}\text{Si-INEPT}$ spectrometry. The synthesis of polydimethylsiloxanes with narrow molecular weight distributions ($\text{PDI} \leq 1,2$) in a continuous process is possible. However, chain length control needs improvement. Due to the high throughput of the test facility steady state operation was not possible because of limited stock of feed chemicals.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Silikone	3
2.1.1	Lineare Polydimethylsiloxane	5
2.1.2	Anionische Ringöffnungspolymerisation	5
2.1.2.1	Monomere	7
2.1.2.2	Initiatoren	8
2.1.2.3	Lösungsmittel	9
2.2	Reaktionskinetik als Grundlage für reaktionstechnische Berechnungen . . .	10
2.2.1	Reaktionsgeschwindigkeit	11
2.2.2	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	12
2.3	Reaktoren und ihre Betriebsweise	13
2.3.1	Idealer diskontinuierlicher Rührkessel	14
2.3.2	Idealer kontinuierlicher Rührkessel	15
2.3.3	Ideales Strömungsrohr	17
2.3.4	Abweichungen vom idealen Verhalten	19
2.3.5	Temperaturführung von Reaktoren	20
2.4	Verweilzeitverhalten kontinuierlich betriebener Reaktoren	21
2.4.1	Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	22
2.4.1.1	Stoßfunktion	23

2.4.1.2	Sprungfunktion	25
2.4.2	Umsatz in Nicht idealen Reaktoren	26
2.4.3	Verweilzeitmodelle realer Reaktoren	28
2.4.3.1	Dispersionsmodell	28
2.4.3.2	Konvektionsmodell	31
2.5	Strömungsumlenkende Einbauten „Statische Mischer“	34
2.5.1	Geometrie und Wirkungsweise, Bauformen	34
2.5.2	Einfluss auf die Verweilzeitverteilung	35
3	Experimenteller Teil	37
3.1	Analytik	38
3.1.1	Größenausschlusschromatographie	38
3.1.2	UV/VIS - Absorptionsspektrometrie	39
3.1.3	Gilman Titration	39
3.1.4	Viskosität und Dichte	40
3.1.5	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	41
3.1.5.1	^1H -NMR	42
3.1.5.2	^{29}Si -INEPT	42
3.2	Chemikalien	42
3.3	Herstellung monofunktioneller PDMS zur Charakterisierung	44
3.3.1	Aufbau	44
3.3.2	Durchführung	44
3.3.3	Ergebnisse	46
3.3.4	Zusammenfassung	49
3.4	Charakterisierung des Rohrreaktors	49
3.4.1	Versuchsaufbau	49
3.4.2	Versuchsplan	50
3.4.3	Versuchsdurchführung	50

3.4.4	Auswertung	51
3.4.5	Zusammenfassung und Diskussion	56
3.5	Polymerisation im Rohrreaktor	56
3.5.1	Versuchsaufbau	57
3.5.2	Auslegung des Reaktors	58
3.5.3	Versuchsdurchführung	61
3.5.3.1	Gilman Titration	61
3.5.3.2	Polymerisation	61
3.5.4	Ergebnisse	62
3.5.5	Zusammenfassung und Diskussion	64
4	Zusammenfassung	65
	Abkürzungsverzeichnis	68
	Abbildungsverzeichnis	75
	Tabellenverzeichnis	77
	Anhang	77
A	Geräte	78
B	Bilder	81

Kapitel 1

Einleitung

Silikone, auch als Polysiloxane bezeichnet, stellen eine Gruppe synthetischer Polymere dar, die aus alternierenden Silizium - und Sauerstoffatomen aufgebaut sind. Die übrigen freien Valenzelektronen des Siliziums werden durch Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. Methyl - , Phenyl - oder Vinylgruppen, abgesättigt. Durch ihre einzigartigen Eigenschaften haben Polysiloxane Einzug in alle Bereiche des Alltags genommen und sind daraus nicht mehr wegzudenken. Eine besondere Bedeutung haben die linearen Polysiloxane. Sie finden unter anderem Anwendung als Hochleistungsflüssigkeiten, Kontaktlinsen und Oberflächenbeschichtungen.

Die wichtigste Gruppe der linearen Polysiloxane stellen die linearen Polydimethylsiloxane (PDMS) dar, deren Siliziumatome durch Methylgruppen abgesättigt sind. Ihre Eigenschaften werden maßgeblich durch ihre Kettenlänge und Endgruppen bestimmt. Daher werden je nach Einsatzgebiet PDMS einer bestimmten Kettenlänge und mit einer geringen Molmassenverteilung benötigt. Eine geeignete Herstellungsmethode dieser Materialien ist die anionische Ringöffnungspolymerisation zyklischer Oligosiloxane.

Im Rahmen des experimentellen Teils soll eine Laboranlage für die kontinuierliche Herstellung linearer PDMS aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Dazu werden zunächst die Eigenschaften des Polymers, die Einfluss auf das Strömungsverhalten im Rohrreaktor haben können, untersucht. Zudem wird der Rohrreaktor hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens untersucht. Zusammen mit den von Herrn Witek experimentell ermittelten Kinetikdaten, wird anschließend der Reaktor für die anionische Ringöffnungspolymerisation (ROP) von D_3 mit t -BuLi ausgelegt und in Betrieb genommen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Ziel der Arbeit ist die Planung und Inbetriebnahme eines Reaktors zur Herstellung monofunktioneller Silikone. Im ersten Teil der Arbeit soll auf den aktuellen Stand der Technik näher eingegangen werden.

2.1 Silikone

Silikon ist die kommerzielle Bezeichnung für Polymere, deren Hauptketten aus Silizium-Sauerstoff-Einheiten bestehen. Die Bezeichnung Silikon war ursprünglich für Silizium - Sauerstoff Doppelbindungen ($R_2Si=O$) gedacht, als anorganisches Analogon zu den organischen Ketonen ($R_2C=O$). Obwohl die Bezeichnung Silikon sowohl im Alltag als auch im technischen Bereich Verwendung findet, hat sich in der wissenschaftlichen Nomenklatur der Begriff Polysiloxan bzw. Polyorganosiloxan etabliert. Der allgemeine Aufbau linearer Polysiloxane ist in Abbildung 2.1 dargestellt, wobei die Siliziumatome je nach Einsatzgebiet unterschiedliche Substituenten (R) aufweisen.

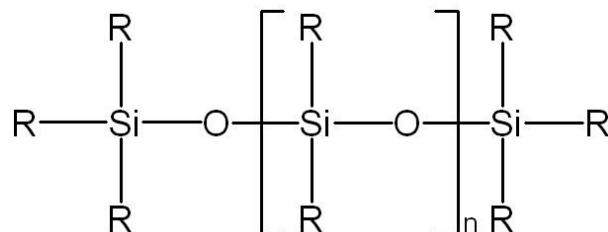


Abbildung 2.1: Allgemeiner Aufbau von linearen Polysiloxanen

Die Terminologie und Nomenklatur der Polysiloxane kann durch die Beschreibung mittels der Buchstaben M, D, T und Q erfolgen, die die Anzahl der Sauerstoffatome angeben, welche an das jeweilige Siliziumatom gebunden sind (Abbildung 2.2). Ein einfach Sauerstoff funktionalisiertes Silizium wird mit M, ein zweifach funktionalisiertes mit D, ein dreifach funktionalisiertes mit T und ein vollständig mit Sauerstoff funktionalisiertes Silizium mit Q bezeichnet [1].

Nomenklatur	M	D	T	Q
Struktur				

Abbildung 2.2: Baueinheiten der Polysiloxane

Sind an die Siloxaneinheiten andere Gruppen als die Methylgruppe gebunden, wie z.B. Phenyl - oder Vinylgruppen, so werden diese mit einem (') gekennzeichnet. Einige Beispiele zur Anwendung des Nomenklatorsystems sind in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

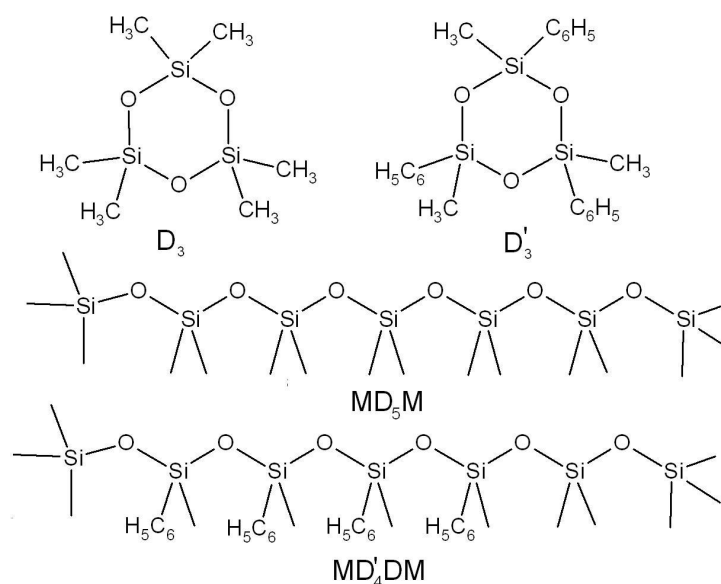


Abbildung 2.3: Beispiele für die Nomenklatur

2.1.1 Lineare Polydimethylsiloxane

Lineare PDMS stellen eine der wichtigsten Gruppen der Polysiloxane dar. Ihre Eigenschaften erstrecken sich über einen ungewöhnlich weiten Bereich. In fast allen Fällen sind PDMS thermisch und oxidativ stabil und weisen eine hohe chemische Beständigkeit auf. Zudem zeigen sie eine hohe UV Resistenz, geringe Oberflächenenergien (niedrige Oberflächenspannung), und gute dielektrische Eigenschaften. Ein weiterer Vorteil der günstigen Materialeigenschaften ist die Stabilität über einen weiten Temperaturbereich [1], [2].

Es gibt verschiedene Einteilungsmöglichkeiten für PDMS, z.B. nach Viskosität, nach der Art der Endgruppen, etc. Eine Einteilung der Endgruppen kann hinsichtlich der funktionellen Gruppen erfolgen, wobei monofunktionelle und difunktionelle Ketten die Hauptvertreter sind. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Monofunktionelle PDMS besitzen nur an einem Kettenende eine funktionelle Gruppe, wohingegen difunktionelle PDMS an beiden Kettenenden eine funktionelle Gruppe aufweisen.

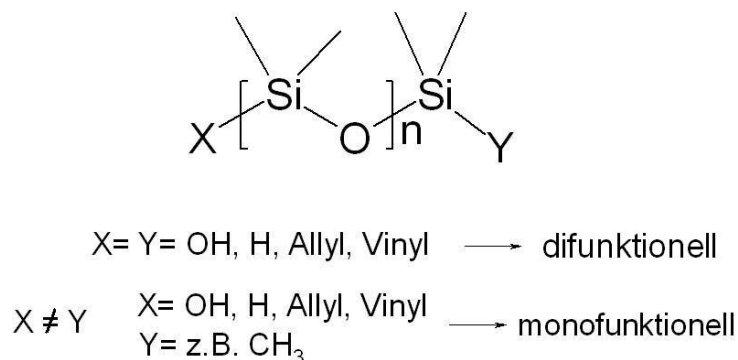


Abbildung 2.4: Allgemeiner Aufbau mono - und difunktioneller PDMS

2.1.2 Anionische Ringöffnungspolymerisation

In dieser Arbeit wird die anionische ROP von Hexamethylzyklotrisiloxan (D_3) mit dem Initiator *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) untersucht. Abbildung 2.5 zeigt die Einzelreaktionen dieser Polymerisation. Im ersten Schritt kommt es zur Bildung eines Lithiumsilanolats durch Ringöffnung eines D_3 -Moleküls durch *t*-BuLi. Das gebildete Anion reagiert mit weiteren D_3 -Molekülen unter Bildung einer polymeren Kette. Die Kettenfortpflanzung

erfolgt unter kinetischer Kontrolle und führt damit zu einer Reduzierung von Nebenprodukten. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass sich noch genügend D_3 -Moleküle in der Reaktionsmischung befinden. Um monodisperse PDMS herzustellen, muss die Reaktion vorzeitig gestoppt werden. Hinsichtlich des Abbruchs der Reaktion werden in der Literatur unterschiedliche Empfehlungen gegeben [3]. Sie variieren zwischen einem 50%igem [4] und einem 90%igem [5] Umsatz des Monomers D_3 .

Chlorsilane (z.B. Chlortrimethylsilan) stoppen die Kettenfortpflanzung. Mit dieser Reaktion können gezielt funktionelle Gruppen an das Kettenende des Polymers eingebaut werden.

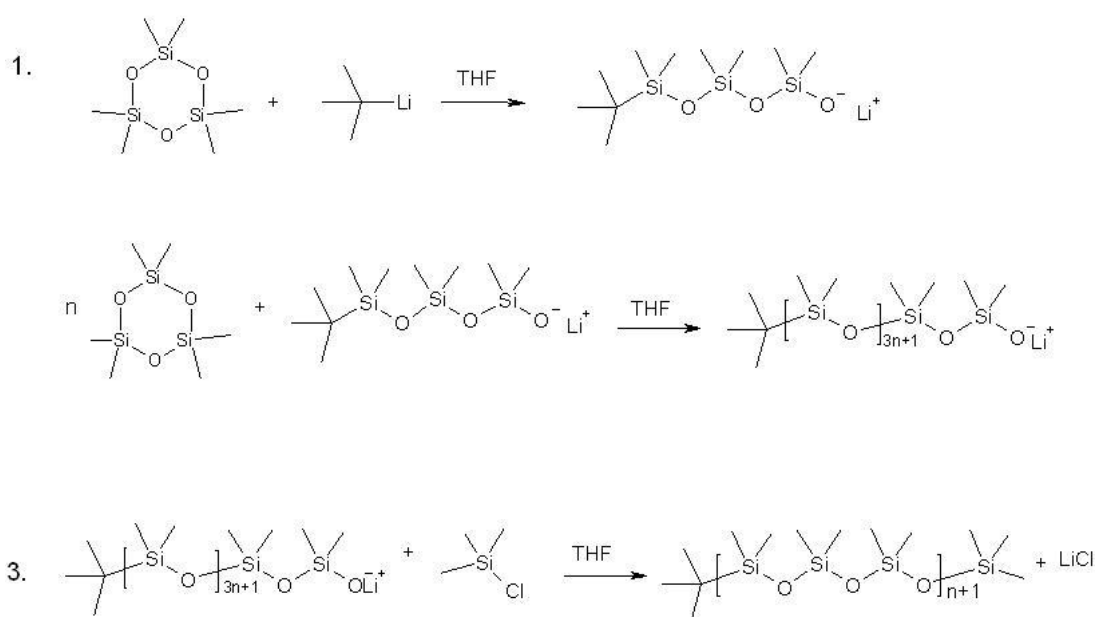


Abbildung 2.5: Verlauf der anionischen Ringöffnungspolymerisation (ROP) von D_3 : 1) Initiationsreaktion 2) Kettenfortpflanzung 3) Kettenabbruchsreaktion

Die treibende Kraft der ROP ist die hohe Ringspannung von D_3 (10,5 kJ/mol) [6]. Die Ringöffnung des zyklischen Monomers ermöglicht die Einnahme energieärmerer Bindungswinkel und führt damit zu einer Abnahme der Enthalpie ($\Delta H < 0$). Die Bildung eines großen Moleküls aus vielen kleinen Molekülen ist mit einer Abnahme der Entropie verbunden ($\Delta S < 0$). Für einen freiwilligen Ablauf der Reaktion folgt aus Gleichung 2.1, dass die freie Enthalpie (ΔG) negativ sein muss. Betrachtet man den Term $T\Delta S$, folgt ab einer bestimmten Temperatur, dass ΔG positiv wird. Diese spezifische Temperatur wird auch als „Ceiling temperature“ bezeichnet und ist eine polymerspezifische Größe.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Der entscheidende Vorteil der anionischen ROP bei Einsatz eines geeigneten Initiators und Lösungsmittels besteht im Ablauf von nur zwei Reaktionen: Initiation und Kettenfortpflanzung. Unter der Voraussetzung, dass die Initiationsreaktion vollständig und schneller als die Kettenfortpflanzung verläuft, ist die Kontrolle des Molekulargewichts, unter der Bedingung, dass noch ausreichend Monomer zur Verfügung steht und die Kinetik bekannt ist, einfach zu erreichen [7].

Der Reaktionsfortschritt einer Polymerreaktion wird über den Polymerisationsgrad (DP_n) charakterisiert. Dieser lässt sich über das molare Verhältnis von verbrauchtem Monomer (ΔM) zu Initiator (I) [8], oder über das Verhältnis von durchschnittlicher Gesamtmolmasse des Polymers (M_P) zu Molmasse einer Monomereinheit (M_M) berechnen (Gl.2.2) [7].

$$DP_n = \frac{\Delta M}{I} \text{ bzw. } \frac{M_P}{M_M} \quad (2.2)$$

2.1.2.1 Monomere

Typische Ausgangsmaterialien für die ROP zur Herstellung linearer Polysiloxane sind Octamethylzyklotetrasiloxan (D_4) und Hexamethylzyklotrisiloxan (D_3) (Abbildung 2.6).

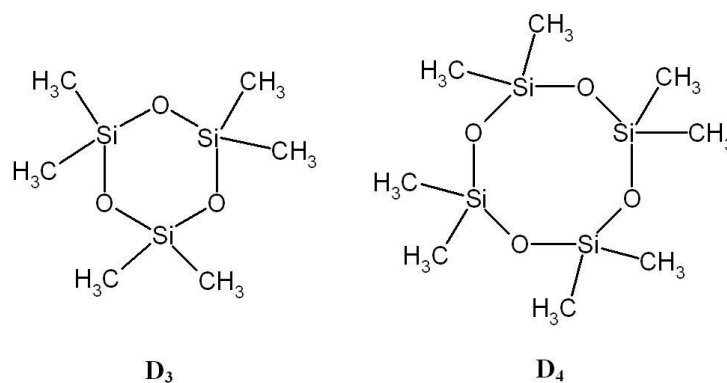


Abbildung 2.6: Hexamethylzyklotrisiloxan (D_3) und Octamethylzyklotetrasiloxan (D_4)

Das bevorzugte Material für die Synthese monodisperser PDMS ist D_3 , das aufgrund seiner höheren Reaktivität gegenüber anionischen Initiatoren zu Polymeren mit definiertem Molekulargewicht führt [7].

Der Einsatz von D_4 als Monomer für die Synthese monodisperser PDMS erweist sich als ungünstig, da nur ein Gleichgewichtszustand zwischen Polymer und Monomer erreicht werden kann. Die Erklärung für das Polymerisationsverhalten liegt in der gefalteten Struktur von D_4 , die im Vergleich zu D_3 eine geringere Ringspannung aufweist [9].

2.1.2.2 Initiatoren

Die Wahl eines geeigneten Initiators muss auf das eingesetzte Monomer abgestimmt werden. Die Nukleophilie des Initiators sollte dabei an die Elektronenaffinität des Monomers angepasst werden, sodass die Initiationsreaktion schnell und vollständig abläuft. Wenn die Nukleophilie zu klein ist, kann es zu einer langsamen und/oder unvollständigen Initiation kommen, was zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung und möglicherweise zum Verlust der Molekulargewichtskontrolle führen kann. Bei zu hoher Nukleophilie des Initiators kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen [7]. Eine Reihe anionischer Initiatoren sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

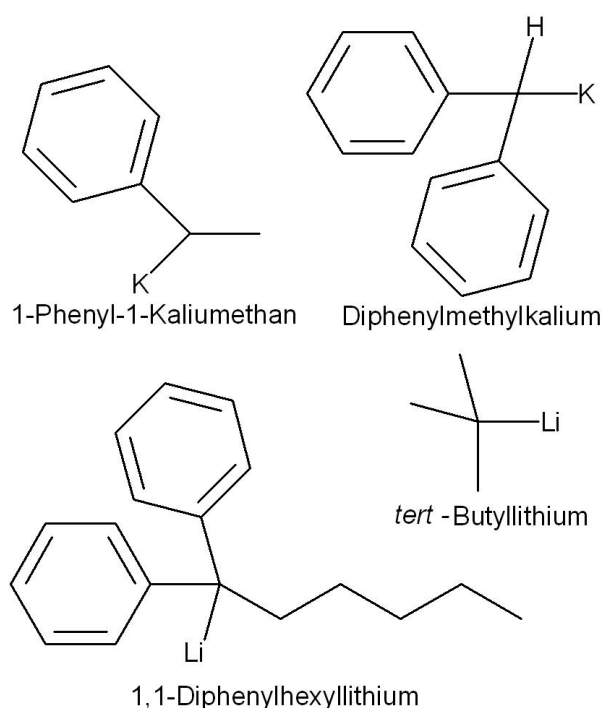


Abbildung 2.7: Initiatoren für die anionische ROP von zyklischen Oligosiloxanen [7]

Die Geschwindigkeit anionischer Polymerisationen zur Herstellung von PDMS hängt vom eingesetzten Kation (des Initiators) ab. Dabei nimmt die Reaktivität in folgender Reihenfolge zu: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ [10]. Dies ergibt sich durch den Umstand, dass das Ionenpaar mit zunehmender Größe des Kations schwächer wird [11].

Bei der anionischen ROP von D_3 erfolgt die Initiation vornehmlich mit Organolithiumverbindungen. Zwar hat das Lithiumsilanolation eine geringere Basizität verglichen zu den Kalium - und Natriumanaloga, jedoch erfolgt eine selektive Umsetzung der Zyklosiloxane zu linearen Polymeren. Nebenreaktionen und Umlagerungen des Polymers werden damit reduziert [9].

2.1.2.3 Lösungsmittel

Die anionische Polymerisation kann im Prinzip in jedem aprotischen Lösungsmittel unter der Voraussetzung, dass es keine elektrophile Funktion hat, ausgeführt werden. In der Praxis ist die Auswahl jedoch eingeschränkt, wenn Nebenreaktionen vermieden werden sollen.

Hexamethylphosphoramid (HMPA) und Dimethylformamid (DMF) sind schwierig zu trocknen und mit Carbanionen hoher Nukleophilie kann es zu Zerfallsreaktionen kommen. Dimethylsulfoxid (DMSO) wird von starken Basen deprotoniert. Die geeignetsten polaren Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et_2O) und Dimethoxyethan (DME) (Abbildung 2.8) [7].

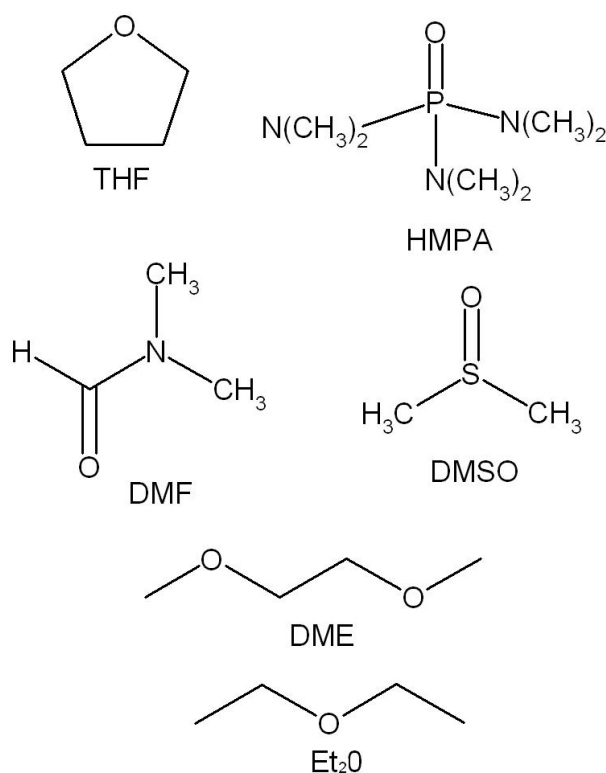


Abbildung 2.8: Lösungsmittel

Erfolgt der Einsatz von Organolithiumverbindungen, führt der Zusatz eines polaren Lösungsmittels zu einer Erhöhung der Anzahl der aktiven Ionenpaare und damit zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Moleküle eines polaren Lösungsmittels stabilisieren den Übergangszustand der Ringöffnung (Abbildung 2.9).

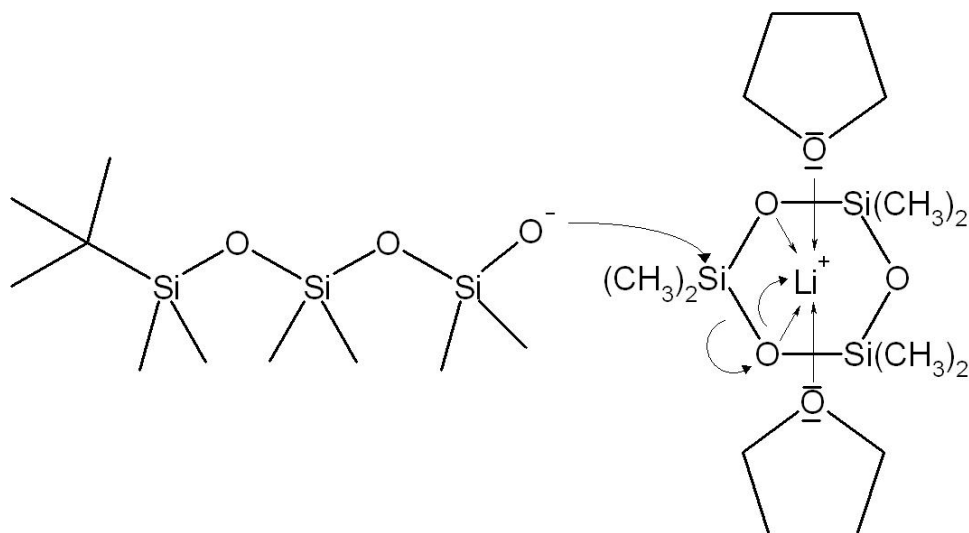


Abbildung 2.9: Übergangszustand vor der Ringöffnung [3]

2.2 Reaktionskinetik als Grundlage für reaktionstechnische Berechnungen

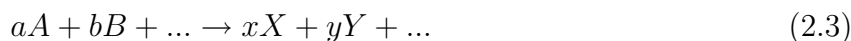
Die chemische Thermodynamik gibt Auskunft darüber, welcher Umsatz eines Reaktionspartners oder welche Ausbeute an einem Reaktionsprodukt unter bestimmten Reaktionsbedingungen maximal erwartet werden kann. Die Thermodynamik liefert jedoch keine Angaben über die Geschwindigkeit, mit der eine chemische Reaktion als Funktion der Reaktionsbedingungen, d.h. Temperatur, Druck und Konzentrationen der Reaktanden, abläuft. Diese Aufgabe fällt der Reaktionstechnik zu.

Die Unterteilung der Reaktionssysteme erfolgt in homogene und heterogene Systeme. Ein homogenes Reaktionssystem besteht nur aus einer Phase, bei heterogenen Systemen liegen zwei oder mehrere Phasen vor. In heterogenen Reaktionssystemen müssen die Reaktionspartner entweder an der Phasengrenzfläche aufeinander treffen oder von der einen in die andere Phase übergehen, um miteinander reagieren zu können. Somit hängt die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht nur von der Kinetik der chemischen Reaktion (Mikrokinetik) ab, sondern auch von der Kinetik der Transportvorgänge an der Phasengrenzfläche und in den Phasen selbst (Makrokinetik) [12].

Im folgenden Abschnitt wird nur auf die Mikrokinetik homogener Reaktionen eingegangen, weil die zu behandelnde Reaktion homogen abläuft.

2.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Man betrachte zunächst eine homogene Reaktion, die in einem geschlossenen System bei konstantem Volumen, konstanter Temperatur, irreversibel und nach folgender stöchiometrischen Gleichung abläuft.



Unter der Reaktionsgeschwindigkeit (r_i) versteht man die durch chemische Reaktion hervorgerufene Änderung der Konzentration mit der Zeit (siehe Gleichung 2.4).

$$-r_a = -\frac{dc_A}{dt}; -r_b = -\frac{dc_B}{dt}; r_x = \frac{dc_X}{dt}; r_y = \frac{dc_Y}{dt}; \quad (2.4)$$

Durch Division der Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte bzw. Produkte durch den stöchiometrischen Faktor (a, b, x bzw. y) erhält man die äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit r (siehe Gleichung 2.5):

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dc_X}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt}; \quad (2.5)$$

Eine Vorhersage der Geschwindigkeitsgleichung aus der stöchiometrischen Gleichung ist im Allgemeinen nicht möglich und muss experimentell bestimmt werden. Häufig haben Geschwindigkeitsgleichungen die Form:

$$r = k * c_A^\alpha * c_B^\beta \dots \quad (2.6)$$

Den Exponenten α bezeichnet man als die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die betreffende Reaktionskomponente A. Unter der Gesamtordnung (n) einer Reaktion versteht man die Summe aller Exponenten ($\alpha, \beta, \chi, \dots$) [13].

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) ist eine für die Reaktion charakteristische, von der Konzentration der Reaktanden unabhängige Konstante. Sie ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn alle in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden Komponenten in der Dimension 1 vorliegen. Die Dimension von k hängt von der Reaktionsordnung ab und beträgt allgemein $[(\text{Konzentration})^{1-n} * (\text{Zeit})^{-1}]$. Allgemein wählt man als Konzentrationsmaß [mol/l] und als Zeitmaß [s] [13].

Zur einfachen Bestimmung von k aus der Änderung der Konzentration mit der Zeit können die Geschwindigkeitsgleichungen integriert werden. Dies ist am Beispiel einer einfachen Reaktion $aA \rightarrow R$ ($a=1$) erläutert. Es wird angenommen, dass die Reaktion

durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung beschrieben werden kann und dass Druck und Temperatur unverändert bleiben. Aus Gleichung 2.5 und 2.6 folgt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad \rightarrow \quad \ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = kt \quad (2.7)$$

c_{A_0} stellt die Konzentration zum Zeitpunkt ($t=0$) dar und c_A die Konzentration nach der Zeit t . Öfters erfolgt die Darstellung des Zeitgesetzes über den relativen Umsatz [13].

Ersetzt man die Konzentration aus Gleichung 2.7 durch den Umsatz erhält man:

$$c_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kc_{A_0}(1 - X_A) \quad (2.8)$$

und nach Integration folgt:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt \rightarrow -\ln(1 - X_A) = kt \quad (2.9)$$

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Geschwindigkeitsgesetze zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Integrierte Geschwindigkeitsgleichungen

Ordnung	Differentialgleichung	Integrierte Gleichung	Integriert über den Umsatz
0	$dc_A/dt = k$	$c_{A_0} - c_A = kt$	$X_A/c_{A_0} = kt$
1	$dc_A/dt = kc_A$	$\ln(c_{A_0}/c_A) = kt$	$\ln(1/(1-X_A)) = kt$
2	$dc_A/dt = kc_A^2$	$1/c_A - 1/c_{A_0} = kt$	$X_A/(1-X_A)c_{A_0} = kt$
n (n≠1)	$dc_A/dt = kc_A^n$	$(n-1)c_{A_0}^{(n-1)}kt = (c_A/c_{A_0})^{(1-n)} - 1$	

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kommt in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdruck, für welche nach Arrhenius gilt:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 ist k_0 der Frequenzfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

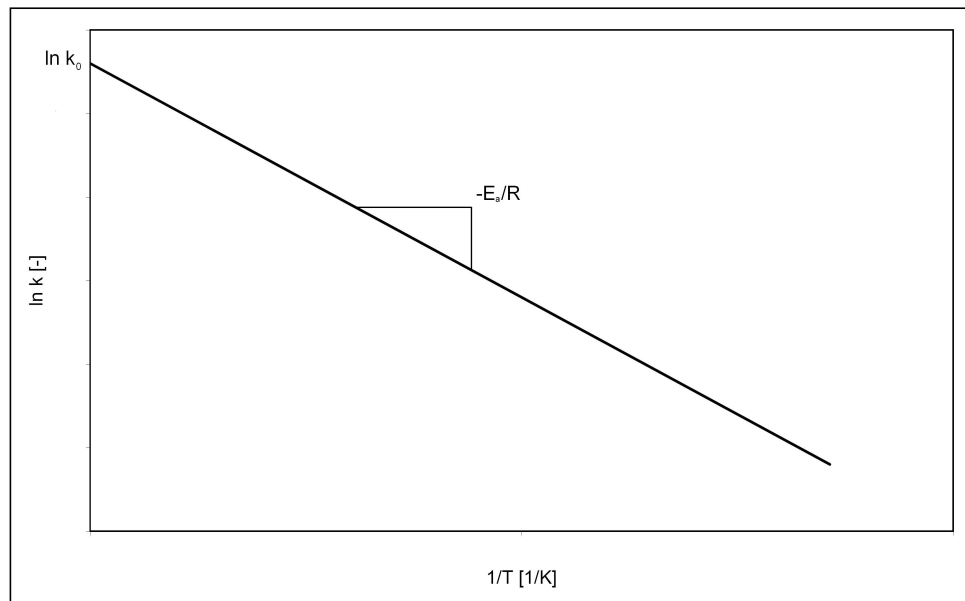


Abbildung 2.10: Arrhenius Diagramm

2.3 Reaktoren und ihre Betriebsweise

In Hinblick auf die vielfältigen Möglichkeiten der Reaktionsführung, der zahlreichen Bauarten von Reaktoren und des unterschiedlichen Mischungsverhaltens realer Reaktoren stellen die Modellbedingungen „isotherme ideale Reaktoren für Homogenreaktionen“ eine gewisse Einschränkung dar [14]. Im folgenden Abschnitt werden die drei wichtigsten idealen Reaktortypen, dargestellt in Abbildung 2.11, und deren Nichtidealitäten behandelt.

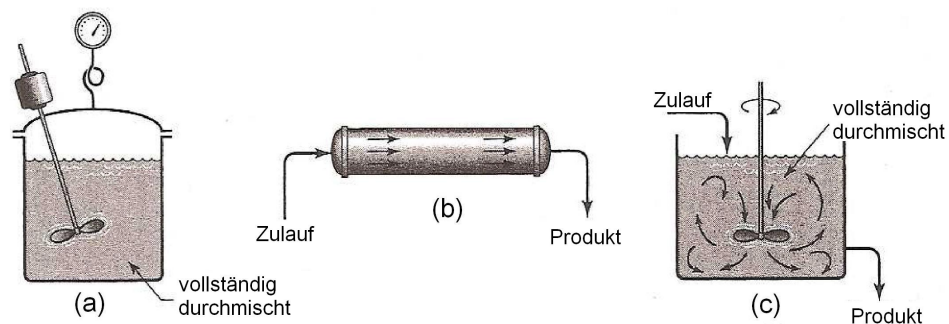


Abbildung 2.11: Die drei wichtigsten idealen Reaktortypen; (a) Diskontinuierlicher Rührkessel; (b) Idealer Rohrreaktor; (c) Kontinuierlicher Rührkessel [15]

2.3.1 Idealer diskontinuierlicher Rührkessel

Bei einem diskontinuierlichen Rührkessel (Abbildung 2.12), auch Batch Reaktor genannt, werden sämtliche Komponenten zum selben Zeitpunkt im Reaktor vorgelegt und darin zur Reaktion gebracht. Während der Reaktionsdauer werden Komponenten weder zuzuführen noch abzuführen, d. h. ein Zulauf- und ein Ablaufstrom ist nicht vorhanden. Das Reaktionsgemisch ist jederzeit ideal durchmischt und es existieren keine örtlichen Konzentrationsgradienten. Die Konzentration ist ausschließlich eine Funktion der Reaktionszeit [14].

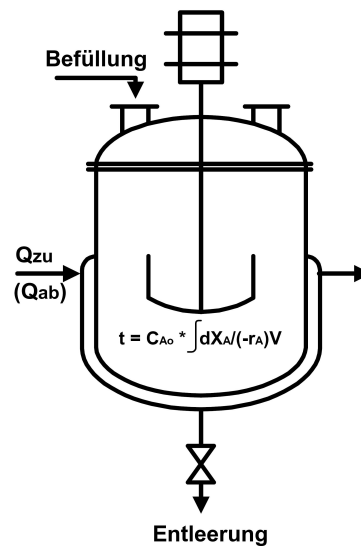


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des diskontinuierlichen Rührkessels [13]

Die allgemeine Stoffmengenbilanz über den Reaktor lautet [15]:

$$\text{Zugeführte Menge } (\emptyset) = \text{Abgeführte Menge } (\emptyset) + \text{durch Reaktion umgesetzte Menge } (-r_A V) + \text{gespeicherte Menge } (dN_A/dt)$$

Damit ergibt sich für den diskontinuierlichen Rührkessel folgende Bilanzgleichung:

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V \quad (2.11)$$

Mit $-dN_A = dX_A \cdot N_{A0}$ folgt ausgedrückt über den Umsatz:

$$N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V \quad (2.12)$$

Durch Umformen und Integration folgt:

$$t = N_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (2.13)$$

Unter der Annahme, dass die Dichte konstant bleibt gilt:

$$t = c_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{c_A}^{c_{A_0}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.13 ist Gleichung 2.14 für den Umsatz und die Konzentration graphisch dargestellt, wobei sich die Reaktionszeit aus der Fläche unterhalb der Kurve ergibt.

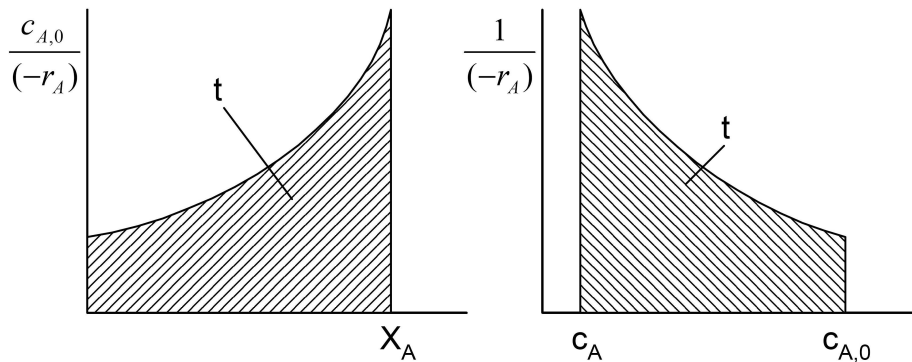


Abbildung 2.13: Graphische Darstellung der Reaktionszeit für den diskontinuierlichen Rührkessel bezogen auf die Konzentration bzw. den Umsatz [13]

2.3.2 Idealer kontinuierlicher Rührkessel

Beim kontinuierlich betriebenen Reaktor erfolgt ständig ein konstanter Zu- und Ablaufstrom (Abbildung 2.14). Im Reaktor reagiert die Reaktionsmasse unter gegebenen Bedingungen, wobei angenommen wird, dass eine ideale Durchmischung vorliegt und damit Temperatur und Konzentration an jedem Ort des Reaktors, unabhängig von der Zeit, gleich sind. Es gelten Austrittskonzentrationen, d.h. die Konzentration im Reaktor ist gleich der Konzentration am Reaktorausgang. Damit der Füllstand (Reaktionsvolumen) zeitlich konstant bleibt, müssen die Gesamtmasse im Reaktor sowie eintretender und

austretender Gesamtmassenstrom zeitlich konstant sein [14] [15].

Somit folgt für die Gesamtbilanz:

$$\begin{aligned} & \text{Zugeführte Menge } (F_{A_0}) = \text{Abgeführte Menge } (F_A) + \\ & \text{durch Reaktion umgesetzte Menge } (-r_A)V + \text{gespeicherte Menge } (\emptyset) \end{aligned}$$

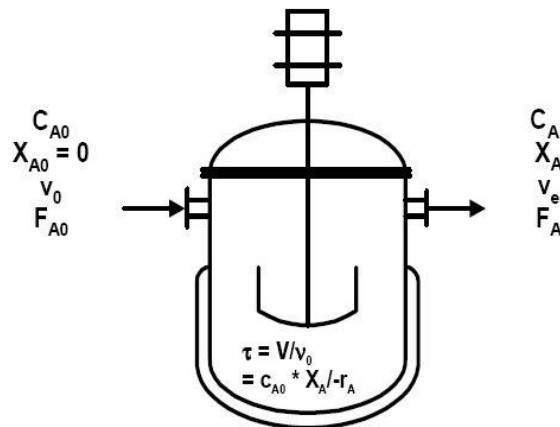


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Verhältnisse für einen kontinuierlich und stationär betriebenen idealen isothermen Rührkessel [13]

Mit $F_A = F_{A_0}(1 - X_A)$ folgt:

$$F_{A_0} X_A = (-r_A)V \quad (2.15)$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{(-r_A)} \quad \text{bzw.} \quad \tau = \frac{V}{v} = \frac{V c_{A_0}}{F_{A_0}} = \frac{c_{A_0} X_A}{-r_A} \quad (2.16)$$

Für den Fall konstanter Dichte gilt $X_A = (c_{A_0} - c_A)/c_{A_0}$, damit ergibt sich:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{c_{A_0} X_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A_0}(c_{A_0} - c_A)}{c_{A_0}(-r_A)} = \frac{c_{A_0} - c_A}{(-r_A)} \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.15 sind die Reaktorgleichung 2.16 und 2.17 nochmals graphisch dargestellt:

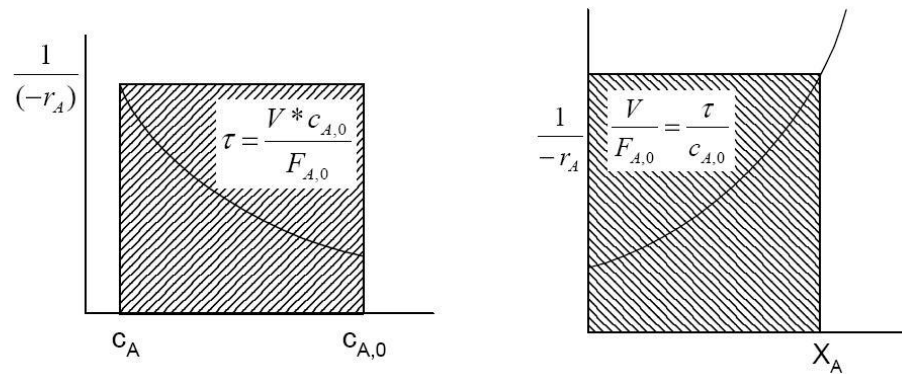


Abbildung 2.15: Graphische Darstellung der Designgleichung für den idealen kontinuierlichen Rührkessel [13]

2.3.3 Ideales Strömungsrohr

Während im diskontinuierlich betriebenen ideal durchmischten Rührkessel die einzelnen Stadien fortschreitenden Umsatzes an ein und demselben Reaktionsort zeitlich nacheinander durchlaufen werden, treten im Strömungsrohr (Abbildung 2.16) dieselben Umsatzstadien gleichzeitig, aber örtlich hintereinander auf. Im Idealfall, bei Pfropfenströmung im Rohr (Abbildung 2.17), erfolgt keine Vermischung über die Reaktorlänge, sehr wohl aber über den Reaktorquerschnitt. Zur Berechnung des axialen Konzentrationsprofils im idealen Strömungsrohr wird die Stoffbilanz für ein differentielles Volumenelement (dV) aufgestellt.

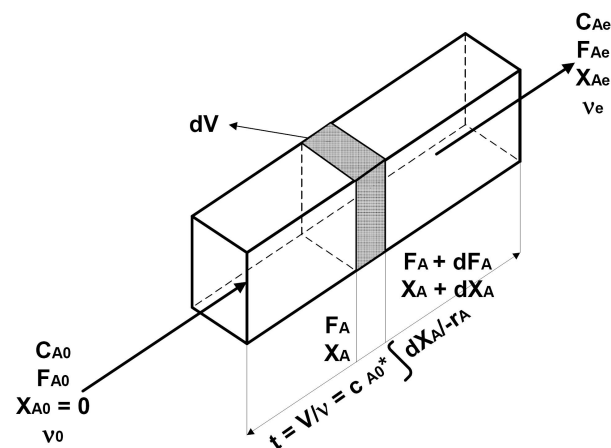


Abbildung 2.16: Stoffbilanz über das ideale Strömungsrohr [13]

Da der Stofftransport durch Dispersion ausgeschlossen wurde und keine radialen Gradienten auftreten, lässt sich folgende Bilanz aufstellen [16]:

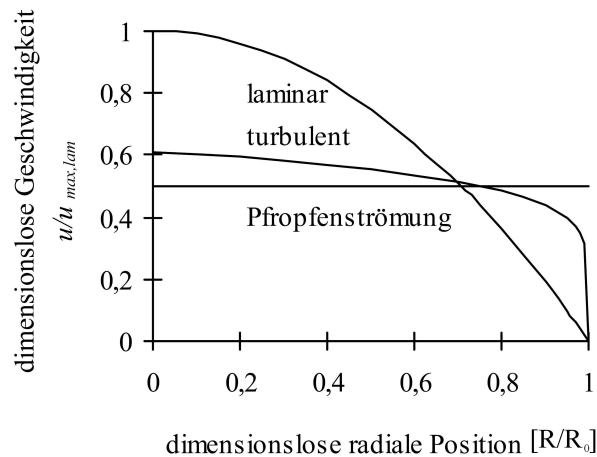


Abbildung 2.17: Radiale dimensionslose Geschwindigkeitsprofile im Strömungsrohr bei laminarer und turbulenter Strömung sowie für Pfropfenströmung. Für alle Geschwindigkeitsverteilungen resultiert derselbe Volumenstrom [14]

Zugeführte Menge (F_A) = Abgeführte Menge ($F_A + dF_A$) +
durch Reaktion umgesetzte Menge ($-r_A$) dV + gespeicherte Menge (\emptyset)

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A)dV \quad (2.18)$$

Da $dF_A = -F_{A0} dX_A$ folgt:

$$F_{A0} dX_A = (-r_A)dV \quad (2.19)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration folgt:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{v c_{A0}} = \frac{\tau}{c_{A0}} = \int_0^x \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2.20)$$

und für den Fall konstanter Dichte gilt:

$$\tau = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{-r_A} \quad (2.21)$$

Die graphische Auswertung bezüglich der Reaktionszeit ergibt sich analog zum diskontinuierlichen Rührkessel, dargestellt in Abbildung 2.13.

2.3.4 Abweichungen vom idealen Verhalten

Für den kontinuierlichen Betrieb stellen der ideale kontinuierliche Rührkessel und das ideale Strömungsrohr zwei Grenzfälle dar. Für den kontinuierlichen Rührkessel wird vollständige Durchmischung angenommen, womit die Eduktkonzentration sofort auf die Reaktorausgangskonzentration fällt. Im Fall des idealen Strömungsrohrs ändert sich die Ausgangskonzentration ausschließlich über die Reaktorlänge, d.h. es tritt keine axiale Vermischung auf.

Im praktischen Betrieb wird sich im kontinuierlichen Rührkessel der Zulaufstrom nicht sofort über das ganze Reaktorvolumen verteilen, d.h. für eine ausreichende Mischgüte ist eine gewisse Zeit erforderlich. Je kleiner die Durchmischungszeit im Verhältnis zur mittleren Verweilzeit ist, desto mehr nähert sich der reale kontinuierliche Rührkessel dem idealen an [17].

Abweichungen vom idealen Verhalten des Strömungsrohrs werden hauptsächlich durch zwei Effekte hervorgerufen:

- a) durch eine teilweise Durchmischung in axialer Richtung
- b) durch eine unvollständige Durchmischung in radialer Richtung

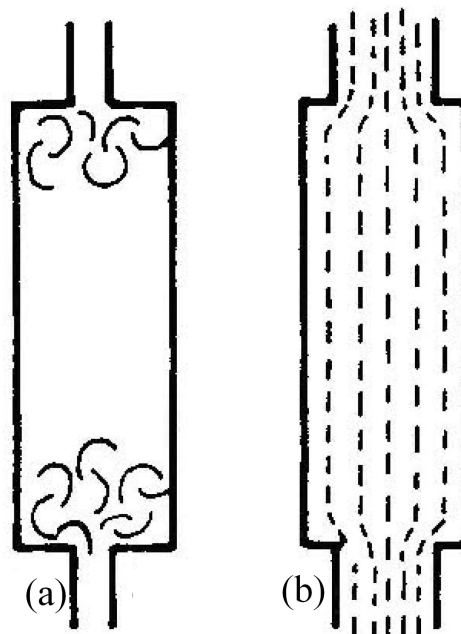


Abbildung 2.18: Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrs: (a) infolge Wirbelbildung, (b) infolge laminarer Strömung (geringe radiale Durchmischung) [17]

Abbildung 2.18 (a) und (b) erläutert diese beiden Effekte. Nach Abbildung 2.18 (a) kommt es zu Abweichungen von der Pfropfenströmung, hervorgerufen durch

turbulente Geschwindigkeitsschwankungen und Wirbelbildungen, die eine Mischung in Achsenrichtung hervorrufen. Abbildung 2.18 (b) zeigt den Fall einer laminaren Strömung, die ein klassisches Beispiel für eine segregierte Strömung darstellt. Einzelne herausgegriffene Elemente des strömenden Mediums mischen sich nicht, sondern bewegen sich auf getrennten Wegen. Daher kann die Mischung in radialer Richtung nur durch molekulare Diffusionsvorgänge, die jedoch relativ langsam erfolgt, stattfinden [17].

Ausgehend vom Verhalten der beiden kontinuierlichen Reaktoren, wird das Verhalten der realen Reaktoren hinsichtlich ihrer Vermischungszustände zwischen dem des idealen kontinuierlichen Rührkessels und dem des idealen Strömungsrohrs liegen. Eine genauere Betrachtung des Verhaltens kontinuierlicher Reaktoren folgt in Abschnitt 2.4.

2.3.5 Temperaturführung von Reaktoren

Die Änderung der Temperatur eines Reaktionssystems kann zwei Ursachen haben:

- es tritt Wärmeproduktion auf, die sich als Erzeugung oder Verbrauch einer bestimmten Wärmemenge pro Zeiteinheit durch chemische Reaktion äußert.
- es findet Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, bei dem pro Zeiteinheit eine bestimmte Wärmemenge zu- oder abgeführt wird.

Je nachdem, in welchem Verhältnis Wärmeaustausch und Wärmeproduktion zueinander stehen, ergeben sich drei Situationen:

- **isotherme Reaktionsführung:** Ist der Wärmeaustausch stets vollständig, sodass die durch Reaktion produzierte bzw. verbrauchte Wärme momentan ausgetauscht werden kann, so wird die Temperatur sowohl räumlich einheitlich als auch zeitlich konstant sein; man spricht dann von Isothermie.
- **adiabatische Reaktionsführung:** In einem adiabatischen (d.h. thermisch isolierten) System fehlt der Wärmeaustausch vollständig. Die Temperaturänderung wird allein durch die Wärmetönung der Reaktion verursacht.
- **polytrophe Reaktionsführung:** Alle anderen Fälle liegen zwischen den Grenzfällen „adiabatisch“ und „isotherm“ und werden als „polytrop“ bezeichnet. Die Temperaturänderung wird durch eine (zeitlich oder räumlich) unterschiedliche Größenordnung von Wärmetönung und Wärmeaustausch hervorgerufen [14].

Abbildung 2.19 zeigt Temperatur-Zeit-Verläufe für eine exotherme Reaktion in einem diskontinuierlichen Rührkessel. Der maximale Temperaturanstieg wird für adiabatische Bedingungen erhalten. Ist die Reaktion beendet, bleibt die Temperatur zeitlich konstant. Die polytropen Verläufe liegen unterhalb des adiabatischen Verlaufs. Die Temperaturmaxima verschieben sich mit zunehmendem Wärmeaustausch zu kleineren Werten; bei vollständigem Wärmeaustausch wird als Grenzfall der isotherme Verlauf erhalten [14].

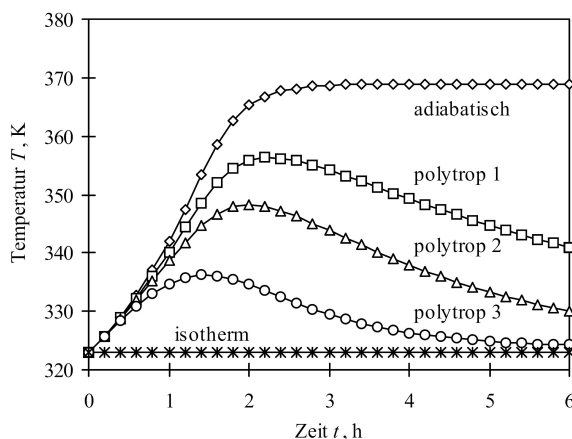


Abbildung 2.19: Typische Temperatur-Zeit-Verläufe im diskontinuierlichen Rührkessel für eine exotherme Reaktion. Bei den polytropen Kurven nimmt der Wärmeaustausch mit steigender Nummerierung zu [14]

2.4 Verweilzeitverhalten kontinuierlich betriebener Reaktoren

Bei der Erstellung von Stoffbilanzen chemischer Apparate wurden verschiedene ideale Modelle behandelt, die sich direkt auf die hydrodynamischen Eigenschaften eines Apparates zurückführen lassen. In einem kontinuierlich betriebenen realen Reaktor lässt sich das Umsatzverhalten wegen des komplexen Zusammenwirkens von Strömungsverhalten (z.B. Totwasser, Kanalbildung, Rezirkulation) zur chemischen Reaktion nur ungenau vorausbestimmen [18]. Die Verweilzeit der Volumenelemente ist daher nicht einheitlich, es ergibt sich vielmehr eine Verweilzeit-Verteilung im Reaktor, die auf die zuvor genannten Phänomene zurückzuführen ist und die die Leistung des Reaktors und die erreichbaren Selektivitäten bei komplexen Reaktionsabläufen beeinflussen [16].

Um dennoch den Umsatz eines technischen Systems vorausberechnen zu können, wird das komplexe Reaktionssystem vereinfacht.

In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, in welchem Ausmaß kontinuierlich betriebene reale Reaktoren von idealen Reaktoren in ihrer Verweilzeitverteilung und Leistung abweichen [17].

2.4.1 Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Jedes Fluid, das mit dem Zulaufstrom in einen kontinuierlich betriebenen Reaktor gelangt, verbringt dort eine bestimmte Zeitdauer, bevor es den Reaktor mit dem Ablaufstrom wieder verlässt. Um die durchströmenden Volumenelemente voneinander zu unterscheiden, wird ein Teil am Reaktoreingang mit einer Markierungssubstanz gekennzeichnet. Die Markierungssubstanz (Tracer) darf die physikalischen Eigenschaften des Reaktorinhaltes nicht beeinflussen, z.B. müssen Viskosität und Dichte gleich bleiben. Zudem sollte der Tracer dem Fluid und dem Reaktor gegenüber inert und leicht zu messen sein. So werden häufig Substanzen verwendet, die sich durch elektrische, thermische Leitfähigkeit oder durch das Absorptionsspektrum von der Reaktionsmasse unterscheiden. Um den fluiddynamischen Zustand des Systems nicht zu verändern, sollte die Zugabe mit der Geschwindigkeit erfolgen, die die fluide Phase an der Eingabestelle hat.

Zur experimentellen Bestimmung der Verweilzeit-Verteilung wird am Reaktoreingang ein Tracersignal aufgegeben, und die durch das System hervorgerufene Veränderung dieses Eingangssignals am Reaktorausgang gemessen. Grundsätzlich ist jedes Eingangssignal möglich, jedoch werden aufgrund der einfacheren Interpretation der Messergebnisse die Stoß - und die Sprungmarkierung (Abbildung 2.20) bevorzugt.

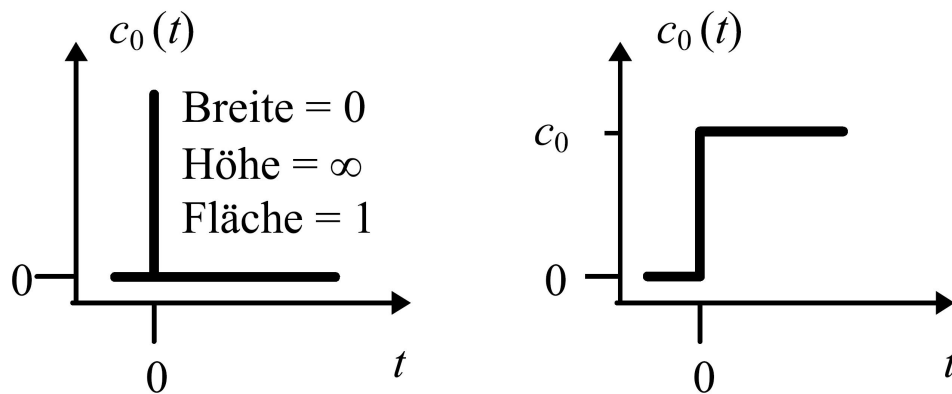


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Tracerkonzentration am Reaktoreingang, bei Stoßmarkierung (links) und bei Sprungmarkierung (rechts) [14].

Das am Rektorausgang gemessene Signal führt aufgrund der unterschiedlichen Aufenthaltszeit der Fluide zu einer Altersverteilung (E). Die Funktion E(t) gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teil der zur Zeit t=0 in den Reaktor gelangten Menge den selben nach der Zeit (t) am Ausgang verläßt. Da es sich bei der Altersverteilung um eine normierte Größe handelt, folgt nach einer unendlich langen Beobachtungsdauer für die Wahrscheinlichkeit, dass alle Volumenelemente, die zum Zeitpunkt t=0 zugeführt wurden, den Reaktor wieder verlassen haben (Gleichung 2.22).

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (2.22)$$

Zudem gilt die Einschränkung, dass alle Elemente den Reaktor in einem bestimmten Zeitraum nur einmal betreten und nur einmal verlassen; d.h. es treten weder Diffusionsströme noch Verwirbelungen am Reaktoreingang bzw. -ausgang auf. Diese Randbedingung wird auch als *Closed Vessel* bezeichnet. Können Elemente des Fluidstroms die Grenze mehrfach übertreten, wird dies als *Open Vessel* bezeichnet.

Im Anschluss werden zwei Methoden zur Auffindung der E-Kurve erläutert.

2.4.1.1 Stoßfunktion

Die Bestimmung der E-Kurve für einen Reaktor mit dem Volumen V und dem Fluidstrom v erfolgt durch Injizieren eines Tracers mit der Masse M. Am Ausgang des Reaktors wird die Konzentration des Tracers gemessen. Dabei erhält man die sogenannte C-Kurve (Abbildung 2.21), deren Fläche unter der Kurve sich folgendermaßen berechnen lässt:

$$A = \int_0^{\infty} C dt = \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad (2.23)$$

Um die E-Kurve aus der C-Kurve zu ermitteln, wird die Konzentrationsachse verändert, um eine einheitliche Fläche (A=1) unter der Kurve zu erhalten. Dazu dividiert man die Konzentration C durch (M/v). Mit Hilfe von Gleichung 2.23 folgt:

$$E = \frac{vC_i}{M} = \frac{c_i}{A} = \frac{c_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} \quad (2.24)$$

Somit ist die Berechnung der E-Kurve möglich, auch wenn die Masse des Tracers nicht bekannt ist.

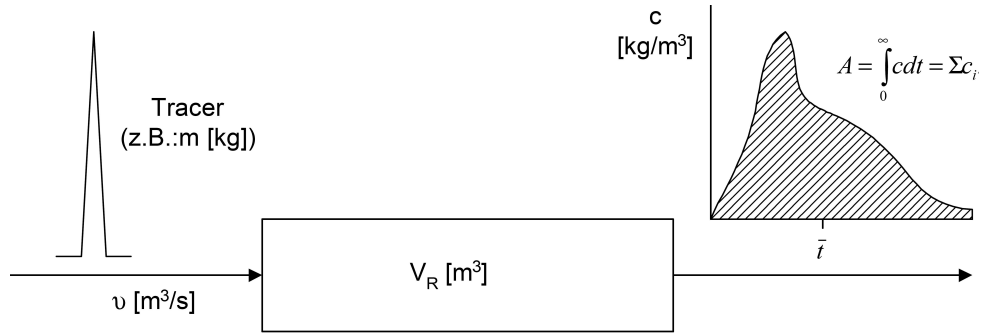


Abbildung 2.21: Messung der Altersverteilung über die Stoßfunktion [19]

Zwei wichtige Maße für die Beschreibung der Antwortkurve sind die mittlere Verweilzeit (\bar{t}) und die Varianz (σ^2).

- Die mittlere Verweilzeit beschreibt die Lage der Verteilung auf der t-Achse.
- Die Varianz gibt die Streuung um den Mittelwert an, sie sagt aus wie breit die Kurve ist.

Für die mittlere Verweilzeit und die Varianz folgt:

$$\bar{t} = \int_0^\infty t E dt = \frac{\int_0^\infty t C dt}{\int_0^\infty c dt} \cong \bar{t} = \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t}{\sum_i c_i \Delta t} = \frac{V}{v} \quad (2.25)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty t^2 c dt}{\int_0^\infty c dt} - \bar{t}^2 \cong \frac{\sum_i t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (2.26)$$

Normiert man zusätzlich die Zeit (t) und die Altersverteilung (E) auf die mittlere Verweilzeit \bar{t} (Gleichung 2.27), können Reaktoren mit unterschiedlichen Volumina und Fluidströmen miteinander verglichen werden.

$$E_{(\theta)} = \bar{t} E \quad \text{und} \quad \theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2.27)$$

2.4.1.2 Sprungfunktion

Bei konstantem Reaktorvolumen (V) und Fluidstrom (v) ändert man zum Zeitpunkt ($t=0$) die Tracerkonzentration sprunghaft von c_0 nach c_{max} . Am Reaktorausgang misst man den Anstieg der Konzentration gegen die Zeit bis c_{max} erreicht ist. Ein Beispiel für das Aufgabe - und Antwortsignal ist in Abbildung (2.22) dargestellt.

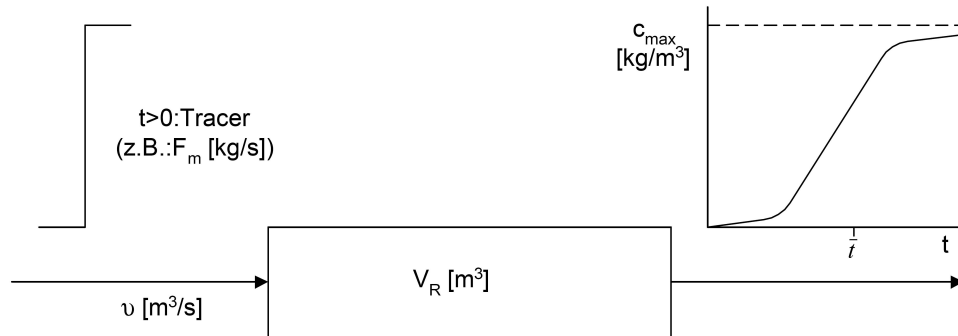


Abbildung 2.22: Messung der Summenverteilung über die Sprungfunktion [19]

Bezieht man die gemessene Konzentration am Reaktorausgang auf die Eingangskonzentration (C_{max}) erhält man die sogenannte F-Kurve (Gleichung 2.28).

$$F(t) = \frac{c_i}{c_{max}} \quad (2.28)$$

Der Zusammenhang der F-Kurve und der E-Kurve kann sehr leicht hergeleitet werden. Die F-Kurve erfasst alle Volumenelemente, die den Reaktor bis zum Zeitpunkt wieder verlassen haben. Die E-Kurve gibt den Anteil jener Volumenelemente an, die zum selben Zeitpunkt noch im Reaktor vorhanden sind. Durch die Summe dieser beiden Verteilungen wird somit die gesamte Tracermenge erfasst. Mit anderen Worten gilt folgende Bilanz [16]:

Im Reaktor zur Zeit t vorhandene Spurstoffmenge = Spurstoffmenge, die den Reaktor zur Zeit t noch nicht verlassen hat

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$F = \int_0^t E dt \quad \text{und} \quad E = \frac{dF}{dt} \quad (2.29)$$

Der Zusammenhang zwischen E- und F-Kurve gilt nur für *Closed Vessel* und gleiche Fluidströme.

Die Berechnung der mittleren Verweilzeit und der Varianz, deren Bedeutung bereits in Abschnitt (2.4.1.2) erläutert wurde, erfolgt folgendermaßen:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{c_{max}} t dC}{\int_0^{c_{max}} dC} = \frac{1}{c_{max}} \int_0^{c_{max}} t dC = \int_0^1 dFt = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{max} - c_i \Delta t)}{c_{max}} \quad (2.30)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 dC}{\Delta c_{max}} - \bar{t}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t^2 \Delta c}{c_{max}} - \bar{t}^2 \quad (2.31)$$

2.4.2 Umsatz in Nicht idealen Reaktoren

Um das Verhalten eines Reaktors vollständig beschreiben zu können, müssen die folgenden vier Faktoren bekannt sein.

1. Kinetik der Reaktion
2. Verweilzeitverteilung
3. Mischverhalten
4. Mikro - oder Makrofluid

Die ersten beiden Punkte wurden bereits in Abschnitt (2.2.1) und (2.4.1) behandelt. Bei der Beschreibung des Mischverhaltens ist grundsätzlich zwischen einer Vermischung im mikroskopischen, d.h. molekularen Bereich, wo individuelle Moleküle die Vermischung übernehmen und einer Vermischung im makroskopischen Bereich, wo Molekülverbände oder Molekülaggregate am Vermischungsvorgang beteiligt sind, zu unterscheiden. Im Folgenden werden die Abhängigkeit des Mischverhaltens und des Phasenzustandes (Mikro - bzw. Makrofluid) auf das Umsatzverhalten erläutert.

Für die Beschreibung des Mischverhaltens werden folgende zwei Reaktorkombinationen gewählt (Abbildung 2.23). In Abbildung 2.23(a) erfolgt bei einer homogenen Reaktion (Mikrofluid) eine vollständige Durchmischung am Reaktoreingang. Die Eduktkonzentration sinkt, wie bereits beim kontinuierlichen Rührkessel behandelt, sofort auf die Reaktorausgangskonzentration. Das hat zur Folge, dass bei Reaktionen mit der

Reaktionsordnung $n > 1$ durch die Vermischung die Konzentration schneller sinkt als durch die Reaktion. Umgekehrt sollte bei Reaktionen mit der Reaktionsordnung $n < 1$ der gegenteilige Effekt beobachtet werden.

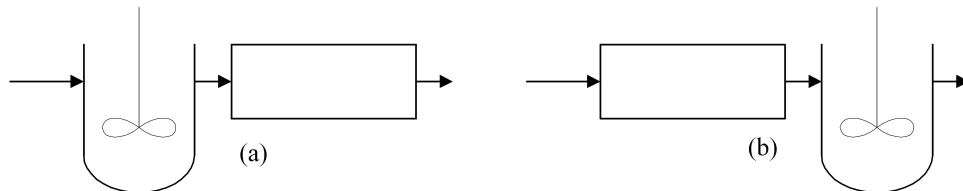


Abbildung 2.23: Frühes und spätes Mischen, dargestellt über folgende Reaktorschaltungen [19]

Im Fall einer heterogenen Reaktion verhält sich jedes Teilchen der Dispersphase (Makrofluid) wie ein diskontinuierlicher Rührkessel. Daher übt die Schaltung der Reaktoren in Abbildung 2.23 keinen Einfluss auf den Umsatz aus. Einzig die unterschiedliche Verweilzeit der Teilchenaggregate führt zu unterschiedlichen Umsätzen. Der mittlere Umsatz am Reaktorausgang für Makrofluide hängt somit von der genauen Beschreibung der Reaktionskinetik und der Verweilzeitverteilung ab.

$$\left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A_0}} \right)_{\text{am Ausgang}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{c_A}{c_{A_0}} \right)_t E dt \quad (2.32)$$

Beziehungsweise über numerische Integration:

$$\left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A_0}} \right)_{\text{am Ausgang}} = \sum_{a=1}^n \left(\frac{c_A}{c_{A_0}} \right)_t E \Delta t \quad (2.33)$$

Für einfache Reaktionen folgt für die Zeitabhängigkeit der Konzentration:

$$\left(\frac{c_A}{c_{A_0}} \right) = e^{-kt} \quad n = 1 \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{c_A}{c_{A_0}} \right) = \left[1 + (n - 1) c_{A_0}^{n-1} kt \right] \quad n = \text{beliebig} \quad (2.35)$$

2.4.3 Verweilzeitmodelle realer Reaktoren

Die Auswertung der Verweilzeitmessungen an realen Systemen dient der Charakterisierung des Reaktors und dem Vergleich mit dem Verhalten idealer Systeme. Unerwünschte Kurzschlussströmungen oder für die Reaktion nicht verfügbare Totzonen können erkannt und eventuell durch konstruktive Maßnahmen beseitigt werden. In erster Linie wird man den realen Reaktor nach dem Grad der in ihm auftretenden Vermischung einordnen, der, wie gezeigt wurde, zwischen dem idealen Strömungsrohr und dem idealen Rührkessels liegt [16]. In den folgenden zwei Abschnitten werden zwei Modelle behandelt. Dabei handelt es sich um das Dispersionsmodell, das für turbulente Strömung in Rohren bzw. für laminare Strömung in sehr langen Rohren Anwendung findet. Das zweite Modell, Konvektionsmodell, beschreibt das Verhalten im laminar durchströmten Rohr bei Ausbildung einer Pfropfenströmung.

2.4.3.1 Dispersionsmodell

Ausgehend vom idealen Strömungsrohr mit Pfropfenströmung (Abbildung 2.17) und idealer Vermischung über den Rohrquerschnitt, wird in das Modell ein diffusiver Term in axialer Richtung eingeführt. Der axiale Mischvorgang erfolgt nicht allein durch molekulare Diffusion, die meist vernachlässigbar klein ist, sondern durch Abweichung von der idealen Pfropfenströmung, hervorgerufen von turbulenten Geschwindigkeitsschwankungen und Wirbelbildungen. Da all diese auf unterschiedliche Weise hervorgerufenen Ausgleichsvorgänge linear vom Konzentrationsgradienten abhängen, können sie zusammengefasst und analog dem Fickschen Gesetz behandelt werden. Der Stoffstrom, der durch Dispersionsvorgänge in axialer Richtung (x) auftritt, kann daher mit Gleichung 2.36 beschrieben werden.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -D_{ax} \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.36)$$

Den Modellparameter D_{ax} in der obigen Beziehung bezeichnet man als axialen Dispersionskoeffizienten, um ihn von der molekularen Diffusion unterscheiden zu können. Er gibt an inwiefern sich ein aufgetragenes Tracersignal am Reaktoreingang über den Reaktor verbreitert. Die allgemeine Differenzialgleichung, die das Dispersionsmodell beschreibt, ergibt sich mit $\theta=t/\tau=tu/L$ und $Z=z/L$ zu

$$\frac{\delta c}{\delta \theta} = \left(\frac{D_{ax}}{uL} \right) \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} - \frac{\delta c}{\delta z} \quad (2.37)$$

Die Bodensteinzahl (Bo) ist eine dimensionslose Größe und wird aus dem Verhältnis von D_{ax}/uL berechnet. Sie stellt das Verhältnis von Konvektion zu Dispersion im Reaktor dar. Um D_{ax} bzw. Bo aus der Verweilzeitkurve zu bestimmen, benötigt man die mittlere Verweilzeit (\bar{t}) und die Varianz (σ^2). Die Berechnung dazu ist in Abschnitt (2.4.1.1) und in (2.4.1.2) für das jeweilige Eingangssignal beschrieben.

Die Grenzfälle für das Verweilzeitverhalten lassen sich leicht ersehen. Für vernachlässigbare Dispersion (Abbildung 2.38) geht das Verhalten des Reaktors in das Verhalten eines idealen Strömungsrohrs über.

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \rightarrow \infty \quad (2.38)$$

Wird dagegen die Vermischung sehr groß, so verschwindet das axiale Konzentrationsprofil und der Reaktor verhält sich wie ein ideal durchmischter kontinuierlicher Rührkessel [16].

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \rightarrow 0 \quad (2.39)$$

Für die Anpassung des Dispersionmodells werden zunächst zwei Grenzfälle unterschieden:

- $Bo > 100$: In diesem Fall erhält man eine Gaußsche Glockenkurve deren Maximum durch $\theta=t/\tau=1$ geht, d.h. die Breite der Tracerkurve verändert sich nicht signifikant. Für die Berechnung dieses Grenzfalles wird auf die Fachliteratur verwiesen [15], [20].
- $Bo < 100$: Für große Abweichungen von der Pfropfenströmung folgt eine asymmetrische Verbreiterung mit abnehmender Bodensteinzahl.

Ein weiteres Erschwernis bei großer Abweichung von der Pfropfenströmung ($Bo < 100$) stellen die Randbedingungen am Eingang und Ausgang des Reaktors dar. Für die Beschreibung dieser Bedingungen werden zwei Grenzfälle (siehe Abbildung 2.24) angenommen [19]:

- a) Die Strömung entspricht am Ein- und Austritt den Bedingungen der Pfropfenströmung (closed vessel).
- b) Die Strömung ist auch an der Systemgrenze nicht beeinträchtigt (open vessel).

Aus diesen Grenzfällen lassen sich vier Varianten ableiten:

- a) Closed – closed mit E_{CC}
- b) Closed – open mit E_{CO}
- c) Open – closed mit E_{OC}
- d) Open – open mit E_{OO}

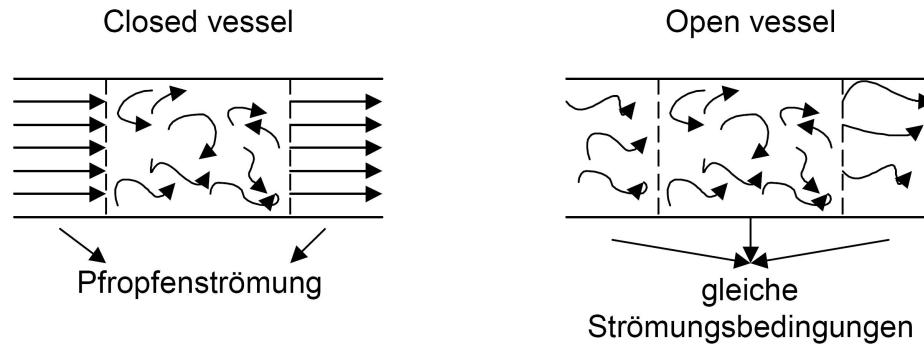


Abbildung 2.24: Graphische Darstellung der Eintritts- und Austrittsbedingungen [19]

Für die bisher erläuterten Algorithmen zur Berechnung der Verweilzeitverteilung ist der Fall E_{CC} angenommen. Für alle anderen Strömungsbedingungen lässt sich die Bodensteinzahl (Bo) ermitteln [19].

a) **Closed Vessel**

Die VZV-Kurve lässt sich zwar analytisch nicht beschreiben, aber numerisch entwickeln. Nach van der Laan gilt:

$$\bar{t}_{Austritt} = \bar{t} = \tau = \frac{V}{v} \quad \text{bzw.} \quad \bar{t}_{Austritt} = \frac{\bar{t}_{Austritt}}{\bar{t}} = \frac{\bar{t}_{Austritt} v}{V} = 1 \quad (2.40)$$

$$Bo_{cc} = \left(\frac{1}{\sigma_{\theta}^2} - 1 \right) + \sqrt{\left(\frac{1}{\sigma_{\theta}^2} + 1 \right) + \left(\frac{2}{\sigma_{\theta}^2} - 2 \right)} \quad (2.41)$$

b) und c) **Closed-open und Open-closed Vessel**

Auch in diese Fälle lassen sich nicht analytisch beschreiben. Nach van der Laan gilt:

$$Bo_{oc} = \frac{\tau}{\bar{t} - \tau} \quad Bo_{oc} = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \sqrt{\left(\frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \right)^2 + \frac{3}{\sigma_{\theta}^2}} \quad (2.42)$$

d) **Open Vessel**

Dieser Fall sollte üblichen Versuchsanordnungen entlang des Apparates entsprechen. Der Tracer wird an einer Stelle injiziert und in einem definierten Abstand von dieser Stelle

detektiert. Der Algorithmus für die Beschreibung der VZV Kurve wurde von Levenspiel und Smith entwickelt [19].

$$Bo = \frac{1}{\sigma_\theta^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{\sigma_\theta^2}\right) + \frac{8}{\sigma_\theta^2}} \quad (2.43)$$

Für die Berechnung des Umsatzes nach dem Dispersionsmodell folgt aus Gleichung (2.37) unter Berücksichtigung der chemischen Reaktion:

$$\frac{D_{ax}}{uL} \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} - \frac{dc}{dz} - k\tau c_A^n = 0 \quad (2.44)$$

Für eine Reaktion erster Ordnung wurde Gleichung (2.37) von Wehner und Wilhelm (1956) analytisch gelöst. Dabei gilt unabhängig von den Eintritts - und Austrittsbedingungen:

$$1 - X_A = \frac{c_A}{c_{A_0}} = \frac{4\sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Bo}} e^{\frac{Bo}{2}}}{\left(1 + \sqrt{\frac{4k\tau}{Bo}}\right) e^{\frac{\sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Bo}}}{2}} - \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Bo}}\right)^2 e^{\left(\frac{\sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Bo}}}{2} Bo\right)}} \quad (2.45)$$

2.4.3.2 Konvektionsmodell

Das laminar durchströmte Rohr ($Re < 2300$) gehört nicht zu den in Abschnitt (2.3) definierten Idealreaktoren, es hat jedoch ein genau bekanntes hydrodynamisches Verhalten, so dass die Verweilzeitverteilung in diesem Reaktor vorausberechnet werden kann. Bei Vernachlässigung von molekularen Diffusionsvorgängen liegt eine segregierte Strömung vor, die zur Ausbildung eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils (Abbildung 2.25) führt. Bei einer segregierten Strömung durchströmt jedes Element den Reaktor, unbeeinflusst von anderen Strömungen entlang eines Stromfadens in konstanter radialer Position. Die Strömungsgeschwindigkeit (v) in einem Abstand (R) von der Rohrachse ergibt sich nach dem Gesetz von Hagen - Poiseuille (Gleichung 2.46).

$$v(R) = \frac{2V}{\pi R_0^2} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \right] \quad (2.46)$$

Da v eine Funktion von R ist, hängt auch die Verweilzeit der Elemente des strömenden

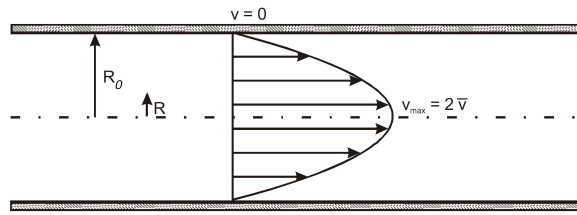


Abbildung 2.25: Parabolische Geschwindigkeitsverteilung im Rohrlängsschnitt bei laminarer Strömung [21]

Mediums von der radialen Position ab. Wenn L die Rohrlänge ist, folgt für die Verweilzeit im Abstand R von der Rohrachse ($R^2\pi L=V_R$):

$$t(R) = \frac{L}{v(R)} = \frac{V_R/V}{2[1 - (R/R_0)^2]} = \frac{\tau}{2[1 - (R/R_0)^2]} \quad (2.47)$$

Das Geschwindigkeitsmaximum in der Rohrachse ($R=0$) entspricht nach Gleichung 2.47 einer minimalen Verweilzeit von

$$t_{min} = \frac{\tau}{2} \quad (2.48)$$

Das bedeutet, dass nach der halben Verweilzeit bereits die ersten Elemente den Reaktor verlassen.

Der Anteil der Gesamtflüssigkeit, der sich in der Position R und $R+dR$ befindet und damit eine mittlere Verweilzeit t hat, ergibt sich aus der Fläche des Kreisrings (Abbildung 2.26) mit dem Innenradius R .

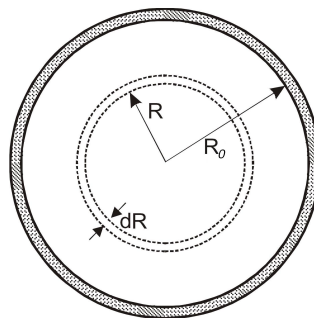


Abbildung 2.26: Rohrquerschnitt mit ringförmiger Fläche gleicher Strömungsgeschwindigkeit [21]

$$\frac{dV}{V} = \frac{v2\pi R dR}{V} \quad (2.49)$$

Einen Zusammenhang zwischen Radius R und Verweilzeit τ gibt Gleichung 2.47. Um R durch t ersetzen zu können, differenziert man Gleichung (2.47) und löst nach R dR auf.

$$RdR = \frac{R_0^2 \tau}{4t^2} dt \quad (2.50)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (2.50) in Gleichung (2.49) erhält man folgende Beziehung für das Verweilzeitspektrum:

$$E(t)dt = \frac{\tau^2}{2t^3} dt \rightarrow E = \tau E(t) = 0,5\theta^{-3} \quad (2.51)$$

Durch Integration folgt für die F-Kurve:

$$F = \int_{t_{min}}^t E(t)dt = 1 - \left(\frac{\tau}{2t}\right)^2 = 1 - \frac{1}{4\theta^2} \quad (2.52)$$

Die Verweilzeitsummenkurve (F) für das laminar durchströmte Rohr ist in Abbildung 2.27 dargestellt. Außerdem sind die F-Kurven für das ideale Strömungsrohr und den idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessel eingezeichnet. Abbildung 2.27 zeigt, dass für t/τ zwischen etwa 0,6 und 1,5 die $F(t)$ Kurve für das laminar durchströmte Rohr der F-Kurve des kontinuierlich betriebenen Idealkessels näher liegt als derjenigen des idealen Strömungsrohrs [17].

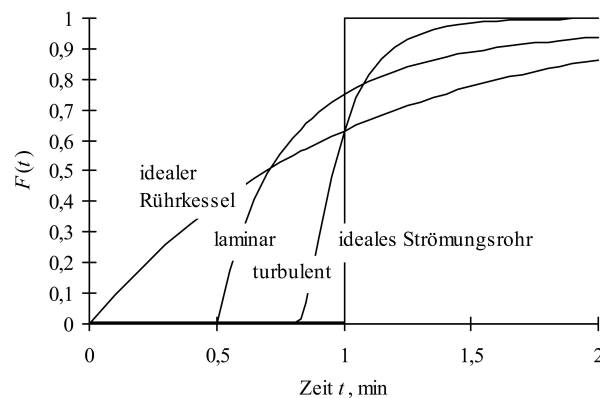


Abbildung 2.27: Vergleich der Verweilzeitsummenkurven für den idealen Rührkessel, das ideale Strömungsrohr, das laminar und das turbulent durchströmte Rohr ($\tau = 1$ min für alle Reaktoren) [14]

Unter der Annahme, dass die E bzw. F-Funktion eines Reaktors und das Zeitgesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit bekannt sind, lässt sich der Umsatz für den Fall vollständiger

Segregation vorausberechnen. Der Umsatz (X_A) des Reaktionspartners A im Bruchteil $dF(t)$ des Auslaufs, der eine Verweilzeit zwischen t und $t+dt$ hat, ist gleich dem Umsatz in einem idealen Strömungsrohr mit einer Verweilzeit $t=\tau$ bzw. in einem Satzreaktor mit einer Reaktionszeit t . Werden nach Austritt aus dem Reaktor die verschiedenen segregierten Ströme, die unterschiedliche Verweilzeiten haben, vereinigt, so resultiert ein mittlerer Umsatz, welcher gegeben ist durch:

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \int_0^t \left(\frac{c_A}{c_{A_0}} \right) E dt \quad (2.53)$$

2.5 Strömungsumlenkende Einbauten „Statische Mischer“

Statische Mischer sind Apparate mit feststehenden, gleichartigen Einbauten, die die Mischung unter Nutzung der Strömungsenergie fluider Produktströme bewirken. Sie werden zur kontinuierlichen Homogenisierung, Dispergierung, zur Einengung des Verweilzeitenspektrums sowie zur Erhöhung des Wärme- und Stoffaustausches im laminaren Bereich in der chemischen Technik eingesetzt.

Ihre Vorteile gegenüber dynamischen Mischern sind folgende: Einsatz über einen weiten Viskositätsbereich, enges Verweilzeitenspektrum, gute Anpassung an vorhandenes Rohrsystem, häufig kein zusätzlicher Platzbedarf notwendig (In-line-Mischer), Wartung und Verschleiß vernachlässigbar, geringe Investitions- und Betriebskosten [22].

2.5.1 Geometrie und Wirkungsweise, Bauformen

Statische Mischer bestehen in der Regel aus gleichartigen Mischelementen, die entweder einzeln oder in Gruppen (Paketen) zusammengefasst, um 90° versetzt und hintereinander in einen Kanal eingebaut werden. Es sind mehrere Dutzend statischer Mischer bekannt. Ihre Mischwirkung wird im laminaren Strömungsbereich entweder durch eine gezielte Produktführung, durch Schneiden und Verdrehen, Verdrängen und Verzerren oder durch Trennen und Aufweiten herbeigeführt. In Abbildung 2.28 sind einige dieser Apparate vorgestellt [22], [23].

Einer der ältesten und oft eingesetzten Wendelmischer ist der Static-Mixer der Firma Kenics, Danver (Abbildung 2.28 d). Die Einbauten bestehen aus abwechselnd links- und

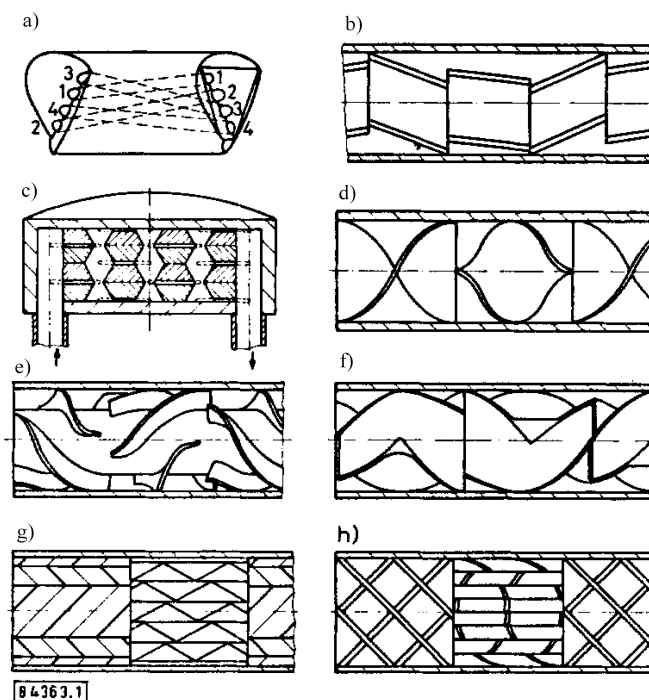


Abbildung 2.28: Auswahl statischer Mischer: a) Ross-ISG-Mischer, b) pulsierender Mischreaktor, c) PSM-Mischer, d) Kenics Mischer, e) Erestat Mischer, f) N-form-Rohrmischer, g) SMV-Mischer, h) SMX-Mischer [24]

rechtsgängigen Wendeln mit einem Verdrehungswinkel von 180° , deren Austrittskanten unter einem Winkel von 90° aufeinanderstoßen. Das Verhältnis von Wendellänge zu Rohrdurchmesser ist $l/d = 1,5$ bis 2 . Trifft das Gut auf die Eintrittskante einer Wendel, so entstehen zwei Teilströme, die den halbkreisförmigen Kanälen folgen. Jede weitere Elementkante bewirkt eine weitere Verdoppelung der vorhandenen Schichten, wobei sich deren Dicke (s) bei einer idealen Teilung zu $s/D = 2^n$ ergibt (n - Anzahl der Wendeln); praktisch wird $s/D = 1,45^n$ gefunden [22].

2.5.2 Einfluss auf die Verweilzeitverteilung

Wie bereits vom Rohrreaktor bekannt, üben die Eigenschaften des Fluids, die Fluidgeschwindigkeit und die Geometrie des Rohrreaktors, Einfluss auf die Form der Verweilzeitverteilung aus.

Der Einsatz von statischen Mixern verbessert die Verweilzeitverteilungskurve wesentlich. Wie in Abbildung 2.29 zu sehen ist, ist das „Tailing“ im Vergleich zum Leerrohr deutlich reduziert. Die Erklärung dafür liegt in der Änderung des laminaren Strömungsprofils über die Anzahl der Mischelemente, wie in Abbildung 2.30 dargestellt

ist.

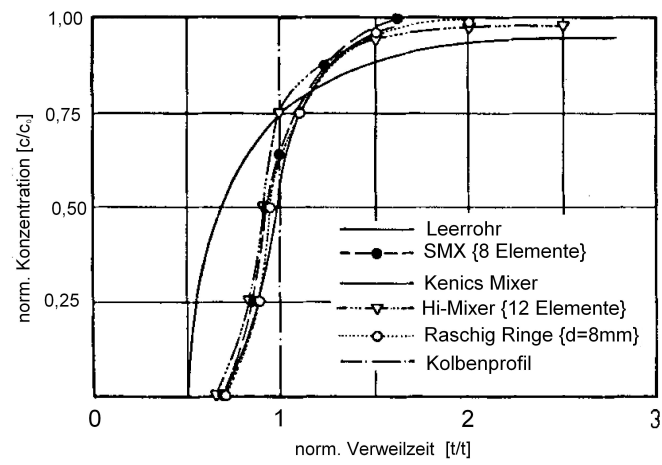


Abbildung 2.29: Verweilzeitverteilung verschiedener statischer Mischer im Vergleich zum Leerrohr [23]

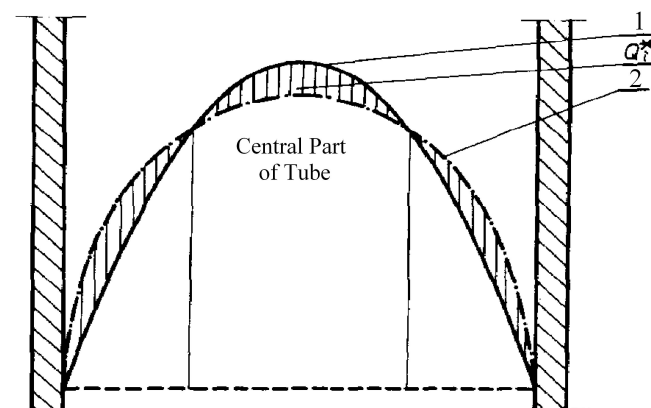


Abbildung 2.30: (1) Geschwindigkeitsverteilung vor dem ersten Mischelement, (2) Geschwindigkeitsverteilung nach dem i -ten Mischelement [25]

Kapitel 3

Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde die in Abbildung 3.1 dargestellte anionische Ringöffnungspolymerisation im kontinuierlichen Betrieb mit dem Ziel durchgeführt, PDMS mit einer möglichst engen Molmassenverteilung herzustellen.

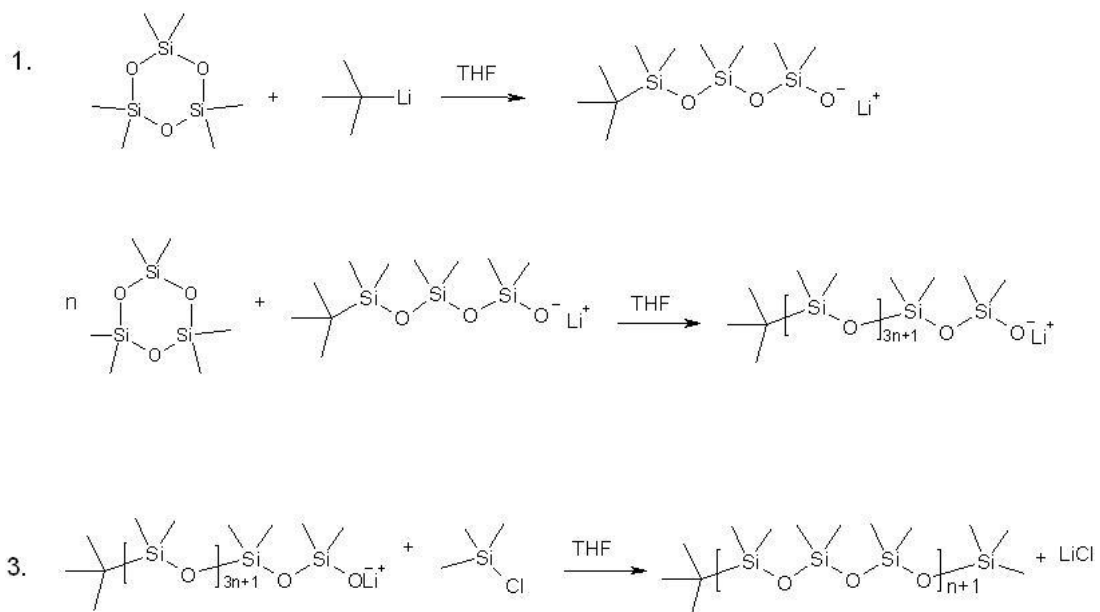


Abbildung 3.1: Anionische Ringöffnungspolymerisationsreaktion

Im ersten Schritt wurden die physikalischen Eigenschaften des Polymers sowie das Verhalten eines Rohrreaktors untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Polymerisationsreaktion durchgeführt.

3.1 Analytik

3.1.1 Größenausschlusschromatographie

In der Größenausschlusschromatographie, die auch als Gelpermeations- (GPC), Gelfiltrations- oder Gelchromatographie bezeichnet wird, werden Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Radius in Lösung getrennt. Die eingesetzten stationären Phasen sind poröse Partikel mit einer streng kontrollierten Verteilung der Porengröße. Analytmoleküle, die zu groß sind, um in die Poren des Trägermaterials eindringen zu können, werden nicht retardiert und gelangen als erste in den Detektor. Kleine Moleküle können komplett in die stationäre Phase eindringen und werden so zurückgehalten. Analyten mittlerer Größe sind in der Lage, teilweise in die Poren einzudringen und eluieren in Abhängigkeit von ihrer Eindringtiefe. Bei einem idealen Ausschlussmechanismus gehen die Moleküle des zu trennenden Gemisches keinerlei Wechselwirkung wie Adsorption oder Verteilung mit der stationären Phase ein. In der Praxis ist man bemüht, alle chemischen und physikalischen Interaktionen zwischen dem Analyten und der Oberfläche zu vermeiden, da dies die Effizienz der Trennung nach dem Ausschlussprinzip mindern kann. Die GPC eignet sich gut zur Trennung größerer neutraler Verbindungen. Eine typische Applikation dieser chromatographischen Methode ist die Bestimmung der durchschnittlichen Molekularmasse oder der Molekularmassenverteilung bei natürlichen und synthetischen Polymeren [26]. Zwei wichtige und häufig verwendete Mittelwerte sind das Zahlenmittel (\bar{M}_n) und das Gewichtsmittel (\bar{M}_w), die folgendermaßen definiert sind [8]:

$$\bar{M}_N = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

$$\bar{M}_W = \frac{M_1^2 N_1 + M_2^2 N_2 + \dots}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots} = \frac{\sum_i M_i^2 N_i}{\sum_i M_i N_i} \quad (3.2)$$

M_i stellt dabei die molare Masse der Spezies i dar und N_i gibt die Anzahl der Moleküle mit der molaren Masse (M_i) wieder. Aus diesen beiden Mittelwerten, lässt sich der Polydispersitätsindex (PDI) (Gleichung 3.3) berechnen, der als Maß für die Breite der Molmassenverteilung dient. Kleine PDIs ($\rightarrow 1$) bedeuten eine enge Molmassenverteilung wohingegen hohe PDIs ($\rightarrow \infty$) eine breite Molmassenverteilung bedeuten.

$$PDI = \frac{M_W}{M_N} \quad (3.3)$$

3.1.2 UV/VIS - Absorptionsspektrometrie

Die Grundgleichung für die quantitative Absorptionsspektrometrie wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz geliefert.

$$I = I_0 e^{-\epsilon c x} \quad (3.4)$$

Daraus erkennt man, dass die Intensität sowohl exponentiell mit der Schichtdicke als auch mit der Konzentration abnimmt. Durch Umformung erhält man das Lambert-Beer'sche Gesetz in seiner am häufigsten verwendeten Form :

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \epsilon c x \quad (3.5)$$

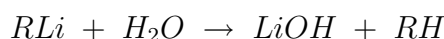
I_0 ist die Intensität der einfallenden Strahlung einer bestimmten Wellenlänge, I die Intensität, nachdem der Lichtstrahl die Wegstrecke x zurückgelegt hat und c bezeichnet die Konzentration der absorbierenden Teilchen. Die Größe ϵ wird als molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bezeichnet und hängt von der Frequenz der einfallenden Strahlung ab.

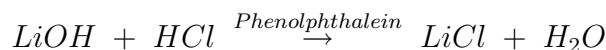
Damit die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes gegeben ist, müssen einige Bedingungen eingehalten werden. Das eingestrahlte Licht muss streng monochromatisch und kollimiert sein, die absorbierenden Moleküle müssen homogen verteilt sein und es darf keine Streuung auftreten. Dieses Kriterium wird typischerweise bei Analytkonzentrationen unter 0,01 M eingehalten. Aus Gleichung 3.5 ist zudem zu entnehmen, dass Extinktionen (E) von 2 und darüber für quantitative Auswertungen problematisch sind. Eine Extinktion von 2 bedeutet, dass die Ausgangsintensität (I_0) des eingestrahnten Lichts auf 1 % abgeschwächt wird.

3.1.3 Gilman Titration

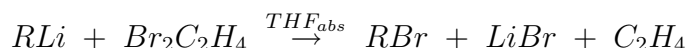
Die Gilman Doppeltitration ist eine verlässliche Methode, um die Konzentration an Organolithiumverbindungen zu bestimmen. Im Vergleich zur Einfachtitration gibt die Doppeltitration nicht nur Aufschluss über die Konzentration der Lösung, sondern auch Informationen über die Qualität.

Um den Gesamtbasengehalt zu bestimmen, wird die Organolithiumlösung mit Wasser versetzt. Das sich dabei gebildete LiOH wird gegen HCl, mit Phenolphthalein als Indikator, titriert.





In einem zweiten Ansatz wird die Lösung mit 1,2-Dibromethan zur Reaktion gebracht, wobei sich kein LiOH sondern Lithiumbromid bildet. Diese Lösung wird anschließend hydrolysiert, gegen HCl titriert und aus der Differenz der beiden Titrationsen erhält man die Organolithiumkonzentration.



3.1.4 Viskosität und Dichte

Die Dichte und Viskositätsmessung erfolgte mit einem Viskosimeter der Firma Paar¹. Die Messung der Dichte beruht auf der Eigenfrequenz eines schwingungsfähigen Systems. Die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten wird auf eine elektronische Messung der Schwingungsdauer zurückgeführt und aus dieser die Dichte errechnet. Die Probe, deren Dichte bestimmt werden soll, wird in ein schwingungsfähiges Glasrohr gefüllt. Das Glasrohr ist U-förmig gebogen und stellt den Biegeschwinger dar, der auf elektronischem Weg zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Es ist zu beachten, dass dieses Messprinzip eine Viskositäts- und Temperaturabhängigkeit aufweist. Der Zusammenhang zwischen Dichte und Schwingungsdauer T kann durch Gleichung 3.6 beschrieben werden. Dabei ist B eine gerätespezifische Konstante, die einen Zusammenhang zwischen Dichte und Temperatur der Eichsubstanzen (z.B. Wasser und Luft) wiedergibt [12].

$$\rho = \frac{1}{T}(T^2 - B) \quad (3.6)$$

Die Messung der dynamischen Viskosität erfolgt nach dem Stabinger Prinzip, das eine Abwandlung des Couette-Rotationsviskosimeters darstellt. Die Flüssigkeit befindet sich in einem Rohr, indem sich ein hohler Zylinder befindet, der spezifisch leichter als die Probe ist. Das Rohr wird durch einen Motor gedreht, und die Messung der Drehzahl und des Drehmoments des hohlen Zylinders in der Flüssigkeit erfolgt berührungslos über ein rotierendes Magnetfeld und eine Wirbelstrombremse. Dies ermöglicht eine Drehmomentauflösung von 50 pNm und einen weiten Messbereich von 0,2 bis 20.000 mPa s mit einem einzigen Messgerät. Über das Drehmoment des hohlen Zylinders, der Geometrie des Drehkörpers und der Drehgeschwindigkeit kann die dynamische Viskosität ermittelt werden. Zusammen mit der eingebauten Dichtemessung nach dem Biegeschwingprinzip

¹Stabinger Viskosimeter (SVM 3000)

erfolgt die Berechnung der kinematischen Viskosität aus der Dichte und dynamischen Viskosität nach:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.7)$$

3.1.5 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Neben Elektronen haben auch Protonen und Neutronen einen Spin von $+1/2$ oder $-1/2$. In einem Kern gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Kernbausteine.

- Gerade Anzahl an Neutronen und Protonen (gg)
- Gerade Anzahl an Neutronen und ungerade Anzahl an Protonen (gu)
- Ungerade Anzahl an Neutronen und gerade Anzahl an Protonen (ug)
- Ungerade Anzahl an Neutronen und ungerade Anzahl an Protonen (uu)

In den letzten drei der vier Fälle liegen ungepaarte Nukleonen vor, die einen Kernspin ungleich 0 verursachen und somit für die NMR-Spektroskopie geeignet sind. Beispielsweise kommen folgende Kerne dafür in Frage: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P .

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kann ein Kern mit Spin angeregt werden. Die aus der Anregung resultierende Resonanzfrequenz eines Atomkerns im Magnetfeld hängt von seiner chemischen Umgebung ab. Die Struktur der gemessenen Signale zeigt häufig eine Feinstruktur, die infolge von Wechselwirkungen mit Nachbarkernen, die ein magnetisches Moment haben, zustande kommt. Für Spektren erster Ordnung gelten folgende Aufspaltungsregeln.

- Multiplizität: n koppelnde Kerne $\rightarrow (n+1)$ -fache Aufspaltung
- Intensitäten der Multiplettsignale: Anzahl der energiereichen Gesamtspineinstellungen (1:1-Duplett, 1:2:1-Triplett, 1:3:3:1-Quartett, etc.)
- Keine Aufspaltung bei chemisch äquivalenten Kernen

3.1.5.1 ^1H -NMR

Die Aufnahme von ^1H -NMR Spektren erfolgt überwiegend zur Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen. Bei der anionischen Ringöffnungspolymerisation von D_3 wurde mit Hilfe dieser Methode der Reaktionsfortschritt beobachtet. Zur Ermittlung des Umsatzes wurde der D_3 -Lösung ein interner Standard, Benzol, äquimolar zugegeben. Da sowohl Benzol als auch D_3 ausschließlich chemisch äquivalente Kerne enthalten und somit nur jeweils ein Signal erzeugen, konnte der Reaktionsfortschritt über das Benzol : D_3 Verhältnis ermittelt werden, das zu Reaktionsbeginn aufgrund des Benzol : D_3 Protonenverhältnisses bei 1:3 lag. Mit fortschreitender Reaktion kommt es zu einer Abnahme des Benzol : D_3 Signalverhältnisses.

3.1.5.2 ^{29}Si -INEPT

Der ^{29}Si -Kern hat zwar eine Kernspinquantenzahl von $1/2$, seine natürliche Häufigkeit (4,67 %) ist jedoch sehr gering. Daher stellt der ^{29}Si -Kern keinen besonders gut meßbaren Kern dar. Eine spezielle Aufnahmetechnik, die es ermöglicht den Si-Kern zu messen, ist die INEPT Methode.

Bei dieser Methode wird der Übergang eines ^1H -Kerns für eine gewisse Zeit durch ein Entkopplungsfeld eingestrahlt und dabei sein Boltzmann Gleichgewicht gestört. Dabei kann das Relaxationsverhalten des Nachbarkerns durch dipolare Kopplung beeinflusst werden, sodass seine Signalintensität vergrößert wird. Dies ist aber nur möglich, wenn der Abstand zwischen dem ^1H -Kern und dem Nachbarkern möglichst klein ist, weil die Wechselwirkung durch dipolare Kopplung mit dem Abstand (r^{-6}) abnimmt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen dienten die ^{29}Si -INEPT Experimente der Überprüfung der Produktqualität der hergestellten PDMS.

3.2 Chemikalien

Tabelle 3.1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Hexamethylzyklotrisiloxan 98%ig

Aggregatzustand	fest
Farbe	weiß
Molmasse [g/mol]	222,46
Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	64-6
Siedetemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	134

Tabelle 3.2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Trimethylchlorsilan

Aggregatzustand	flüssig
Farbe	farblos
Molmasse [g/mol]	108,7
Schmelztemperatur [°C]	-58
Siedepunkt [°C]	57
Dampfdruck [hPa]	253(20°C)
Dichte [g/cm ³]	0,85
Flammpunkt [°C]	-27

Tabelle 3.3: Chemische und physikalische Eigenschaften von *tert*-Butyllithium gelöst in Pentan bei 20°C

Aggregatzustand	flüssig
Farbe	farblos bis gelblich
Molmasse [g/mol]	64,05
Schmelztemperatur [°C]	-129
Siedetemperatur [°C]	36
Dampfdruck [hPa]	573
Dichte [g/cm ³]	0,63
Flammpunkt [°C]	-40 (Pentan)

Tabelle 3.4: Chemische und physikalische Eigenschaften von 1,2-Dibromethan

Aggregatzustand	flüssig
Farbe	farblos
Molmasse [g/mol]	187,9
Dichte [g/cm ³]	2,18
Schmelztemperatur [°C]	10
Siedebereich [°C]	132

Tabelle 3.5: Chemische und physikalische Eigenschaften von Phenolphthalein

Aggregatzustand	fest
Farbe	weiß-blaßgelb
Molmasse [g/mol]	318,31
Schmelztemperatur [°C]	258-262

Tabelle 3.6: Chemische und physikalische Eigenschaften von Methylrot

Aggregatzustand	fest
Farbe	rotviolett
Molmasse [g/mol]	269,31
Schmelztemperatur [°C]	178 - 182

3.3 Herstellung monofunktionaler PDMS zur Charakterisierung

Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren können das Strömungsverhalten im Rohrreaktor erheblich beeinflussen. Daher wurden im diskontinuierlichen Rührkessel PDMS unterschiedlicher Kettenlänge hergestellt um anschließend Dichte und Viskosität zu bestimmen.

3.3.1 Aufbau

Die Herstellung der Polydimethylsiloxane erfolgte unter Schutzgas (N_2) in einem 100 mL Dreihalskolben (Abbildung 3.2). Über ein Septum wurden *t*-BuLi zur Initiation und Chlortrimethylsilan (CTS) für den Kettenabbruch zugegeben.

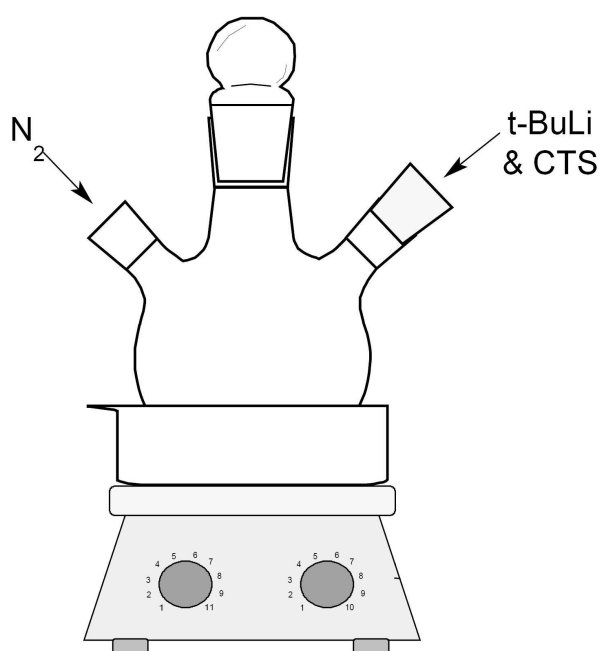


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des diskontinuierlichen Rührkessels

3.3.2 Durchführung

Die Durchführung der Experimente erfolgte in einem Dreihalskolben, wie der Versuchsaufbau in Abbildung 3.2

zeigt. Die Versuchsvorbereitungen wurden in der Glovebox durchgeführt, um zu gewährleisten, dass keine Feuchtigkeit in den Kolben gelangte. D₃, THF² und Benzol wurden in den Dreihalskolben vorgelegt. Benzol, das äquimolar bezogen auf D₃ zugegeben wurde, diente als interner Standard um den D₃ Umsatz über ¹H-NMR Messungen verfolgen zu können. Eine Nullprobe wurde dazu bereits vor Messbeginn genommen. Nachdem der Dreihalskolben befüllt war, wurde er ausgeschleust und an den Stickstoff angeschlossen. Mit einem Eisbad wurde der Kolben auf 0°C gekühlt, um den Temperaturanstieg bei Reaktionsstart zu minimieren, da die Initiationsreaktion stark exotherm ist. Die Initiationsreaktion erfolgte durch Zugabe der *t*-BuLi Lösung. In Tabelle 3.7 sind die Einwaagen exemplarisch für ein molares Verhältnis von *t*-BuLi:D₃ = 1:25 zusammengefasst. Um PDMS unterschiedlicher Kettenlängen herzustellen, wurde die *t*-BuLi Konzentration verändert.

Während der Reaktion wurden in regelmäßigen Abständen NMR Proben genommen, um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen. Die Kettenabbruchreaktion erfolgte nach der Probennahme im NMR Röhrchen, in dem CTS im Überschuss gelöst in CDCl₃ vorgelegt wurde. Nachdem ein Umsatz zwischen 60 und 80 % erreicht war, wurde die Reaktion mit CTS, das im 1,1-fachen Überschuss in Bezug auf *t*-BuLi zugegeben wurde, abgebrochen.

Tabelle 3.7: Einwaage zur Herstellung monofunktionaler PDMS am Beispiel eines *t*-BuLi : D₃ Verhältnisses von 1:25

	D ₃	<i>t</i> -BuLi	<i>t</i> -BuLi Lsg.	Benzol	THF	CTS
Masse [mg]	6000,0	69,1		2106,7		128,9
Mol [mmol]	27,0	1,08		27,0		1,19
Volumen [mL]			0,67	2,40	50	0,15
Dichte [g/mL]				0,879		0,854
Äquivalente [-]	25	1	1,6 mol/L	25		1,1
Molmasse [g/mol]	222,46	64,05		78,11		108,64

Die Aufarbeitung des Produktes (PDMS) erfolgte zu Beginn noch unter Schutzgas, da das überschüssige CTS leicht hydrolysierte und mit den PDMS reagierte. Daher wurden zunächst alle flüchtigen Bestandteile, wie CTS, THF und das Pentan der *t*-BuLi Lösung durch Anlegen eines Unterdrucks entfernt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile entfernt worden waren, war kein Schutzgas für die nachfolgenden Schritte notwendig. Im nächsten Schritt wurde das sich während der Reaktion gebildete Salz (Lithiumchlorid) entfernt, indem das Produkt in Chloroform, einem unpolaren Lösungsmittel, aufgenommen wurde. Die Lösung wurde zentrifugiert und die PDMS,

²ohne Stabilisator wie alkylsubstituierte Phenole

gelöst in Chloroform, abpipetiert und getrocknet.

Mit einem Viskosimeter³ wurden die Dichte und die dynamische und kinematische Viskosität bei einer Temperatur von 20 und 50 °C bestimmt.

3.3.3 Ergebnisse

Die Auswertung der Versuche erfolgte sowohl qualitativ als auch quantitativ. Für die qualitative Auswertung wurden ²⁹Si-NMR Spektren aufgenommen, um die Bildung von Nebenprodukten ausschließen zu können. In Abbildung 3.3 ist ein ²⁹Si-NMR Spektrum dargestellt, das nur Edukt, Produkt und überschüssiges CTS zeigt.

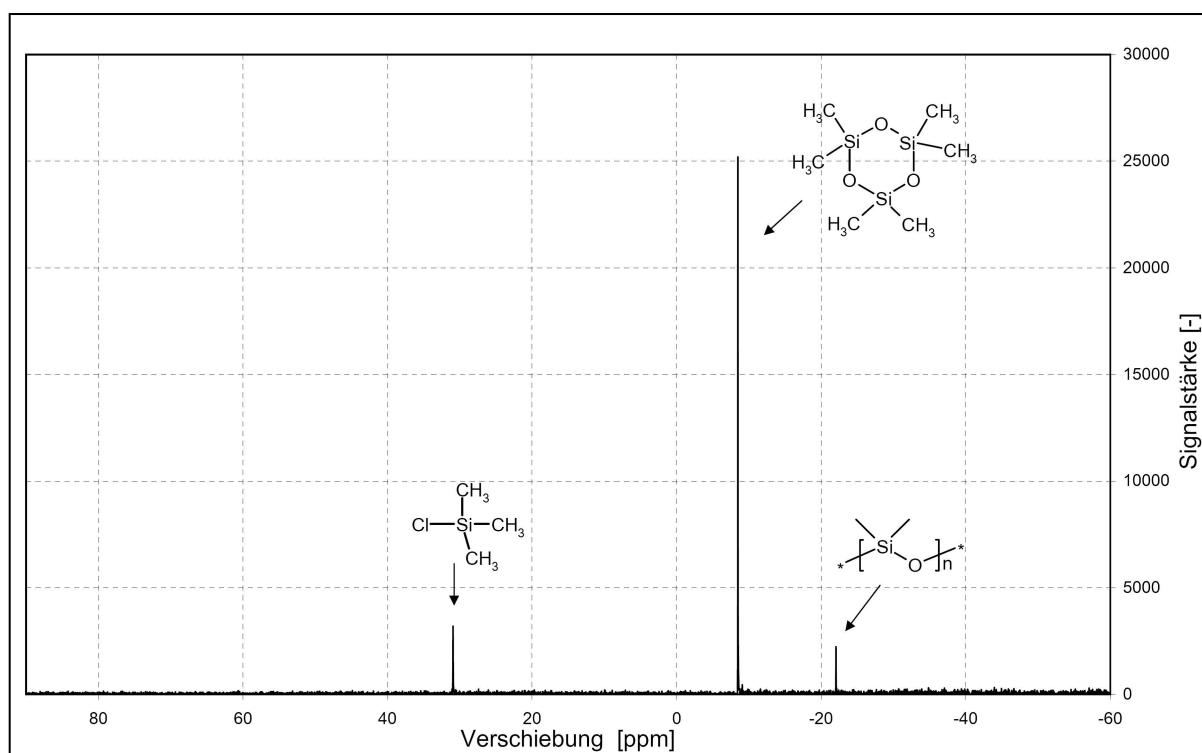


Abbildung 3.3: ²⁹Si-NMR Spektrum

Die quantitative Bestimmung des Umsatzes erfolgte über ¹H-NMR Spektrometrie. Als interner Standard wurde Benzol gewählt, da die Intensität der Signale alleine keinen Rückschluss auf die Konzentration zulässt. Über Benzol, das äquimolar bezogen auf D₃ zugegeben wurde, konnte aus dem Verhältnis der Umsatz ermittelt werden. Das Signalverhältnis ergab sich aus der Anzahl der jeweiligen Wasserstoffatome.

Über den Umsatz und die zugegebene Menge *t*-BuLi konnte die mittlere Kettenlänge

³Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskosimeter

berechnet werden. Die Polydispersitätsindizes dieser Messungen lagen im Bereich von $PDI \leq 1,2$.

Die gravimetrische Bestimmung erfolgte durch Abwiegen des Lithiumchlorid-Rückstands und des Produkts. Aus diesen Daten konnte ebenfalls die mittlere Kettenlänge berechnet werden. Die Ergebnisse dieser beiden Messungen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Daraus ist zu entnehmen, dass sowohl die gravimetrische Auswertung als auch die spektrometrische Auswertung zu annähernd gleichen Ergebnissen führten.

Tabelle 3.8: Mittlere Kettenlängen

Nr.	PD_{D_3} (NMR)	PD_{D_3} (Grav)	$\varnothing PD_{D_3}$
1	3,2	3,3	3,3
2	7,8	-	7,8
3	13,0	12,9	13,0
4	15,8	16,5	16,2
5	17,5	17,2	17,4

Die Ergebnisse der Dichte - und Viskositätsmessungen sind in Abbildung 3.4 und 3.5 für PDMS unterschiedlicher Kettenlänge für zwei Temperaturen, 20 und 50 °C dargestellt. Daraus geht hervor, dass Dichte und Viskosität keinen signifikanten Einfluss auf das Strömungsverhalten haben, zumal sich Dichte und Viskosität während der Polymerisationsreaktion im Rohrreaktor über die Reaktorlänge ändern. Zudem findet die Reaktion in Lösung statt, womit der Einfluss von Dichte und Viskosität auf das Strömungsverhalten vernachlässigt werden konnte.

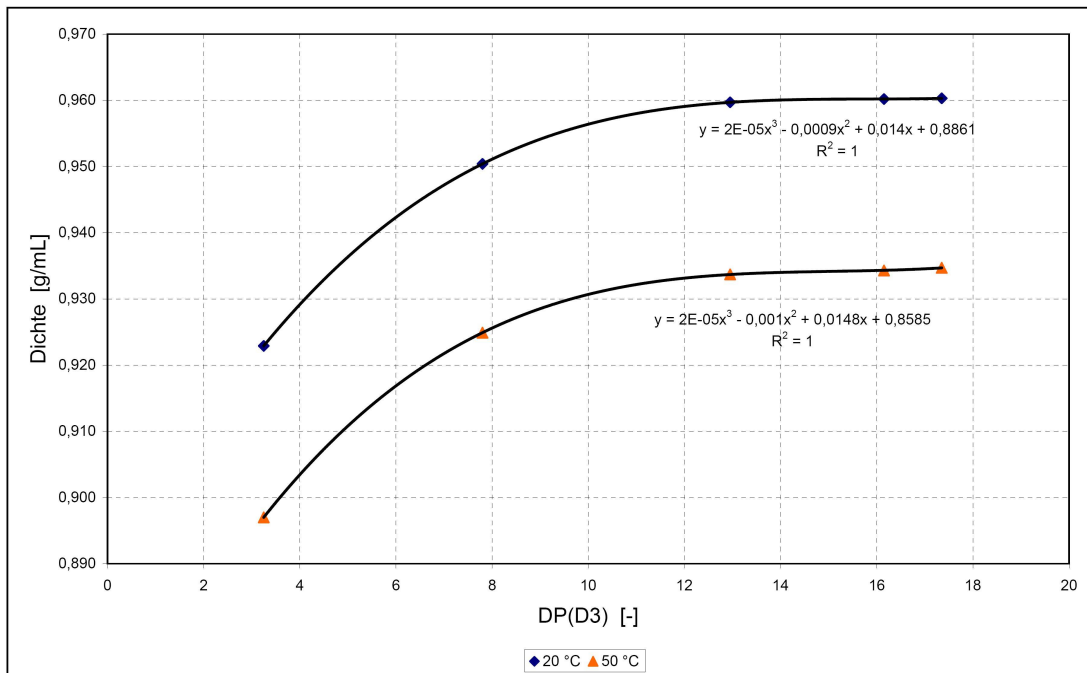


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen Dichte und Polymerisationsgrad

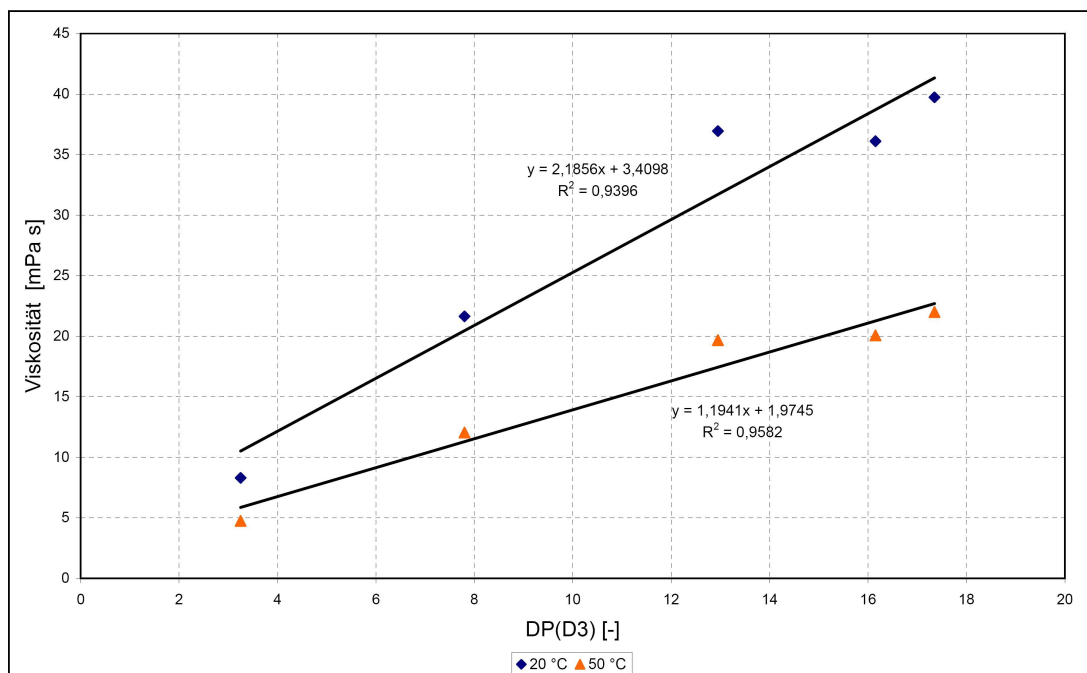


Abbildung 3.5: Zusammenhang zwischen Viskosität und Polymerisationsgrad

3.3.4 Zusammenfassung

Die Auswertung der Messungen mit dem Viskosimeter ergab, dass sich die Dichte mit zunehmender Molmasse einem Grenzwert nähert. Die Viskosität hingegen hatte im untersuchten Bereich einen nahezu linearen Verlauf. Der Einfluss auf das Strömungsverhalten im kontinuierlichen Betrieb, der über die Reynoldszahl ausgedrückt werden kann, konnte vernachlässigt werden, da die Reaktion in Lösung durchgeführt wurde.

3.4 Charakterisierung des Rohrreaktors

Das Verhalten realer Reaktoren weicht in der Praxis vom Verhalten idealer Reaktoren ab. Daher wurden Verweilzeitmessungen durchgeführt, um das Verhalten eines Rohrreaktors besser beschreiben zu können. Die Ergebnisse wurden anschließend für die Auslegung der Polymerisationsreaktion herangezogen.

3.4.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau der Anlage zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Das Lösungsmittel THF wurde mit einer HPLC-Pumpe⁴ gefördert, die zuvor kalibriert wurde. Die Aufgabe des Tracers zur Bestimmung der Verweilzeit über die Stossfunktion erfolgte über ein nach der Pumpe eingebautes T-Stück. Danach wurde der Fluidstrom über ein Y-Stück geführt und in zwei Ströme aufgeteilt, da der Reaktor über zwei Zuläufe verfügte. Als Reaktor diente ein Rohr aus rostfreiem Stahl (Bezeichnung 1.4571(V4A)) mit einer Länge von 40 cm und einem Durchmesser von 1 cm. In den Reaktor wurden acht statische Kenics Mischelemente eingesetzt, um das Verweilzeitspektrum einzuengen, da sich das Strömungsprofil im laminaren Bereich befand. Durch den Einbau der statischen Mischer verringerte sich das Volumen von 31,4 auf 27,4 mL. Die Detektion des Tracersignals am Reaktorausgang erfolgte mit einem kontinuierlichen UV- VIS Photometer⁵ bis zu einem Durchfluss von 5 mL/min. Bei höheren Durchflüssen wurden Proben in Fraktionen gesammelt und die Absorption anschließend mit einem zweiten Photometer⁶ in Quarzglasküvetten gemessen.

⁴Milton Roy CM4000

⁵Jasco 875 UV

⁶Schimadzu UV-160A

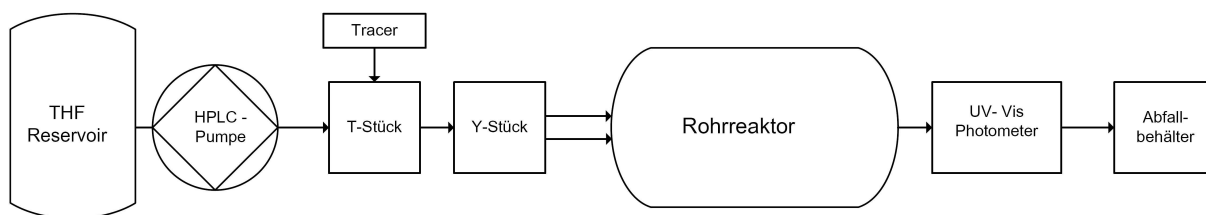


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Anlage zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

3.4.2 Versuchsplan

Das Strömungsverhalten des Rohrreaktors wurde für Durchflüsse zwischen 1 und 10 mL/min bei horizontaler und vertikaler Lage des Rohrreaktors untersucht. Die sich ausgebildeten Strömungsprofile sollten, wie aus den Berechnungen der Reynoldszahlen hervorgeht (siehe Tabelle 3.9), für die untersuchten Volumsströme im laminaren Bereich liegen. Um den Einfluss der Kenics Mischer auf das Verweilzeitverhalten abschätzen zu können, wurden ergänzend Verweilzeitmessungen im Leerrohr ohne Kenics Mischer durchgeführt. In Tabelle 3.9 sind die Versuche zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Versuchsplan zur Charakterisierung des Rohrreaktors

v [mL/min]	Re [-]	Reaktor _{horizontal}	Reaktor _{vertikal}	Leerrohr _{vertikal}
1	4	X	X	X
2,5	10	X	X	
5	21	X	X	X
7,5	31	X	X	
10	41	X	X	X

3.4.3 Versuchsdurchführung

Vor Messbeginn wurde der Reaktor vertikal ausgerichtet und mit THF, das über die HPLC-Pumpe gefördert wurde, befüllt. Damit wurde vermieden, dass sich Lufträume im Reaktor bildeten, die zu einer Verringerung des aktiven Volumens geführt hätten. Für Messungen in horizontaler Lage wurde der Reaktor nach dem Befüllen entsprechend ausgerichtet.

Die Verweilzeitverteilung wurde über die Stossfunktion bestimmt. Aufgrund der einfachen

Detektion und der guten Löslichkeit in THF wurde Methylrot als Tracer eingesetzt. Für die Experimente wurde als Tracer eine gesättigte Methylrot - THF Lösung hergestellt. Um eine gewünschte maximale Absorption am Reaktorausgang von maximal 1 zu messen, wurde mit einer HPLC-Spritze zu Messbeginn $10 \mu\text{L}$ der Methylrotlösung über das T-Stück eingespritzt.

Nach einer bestimmten Zeit, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, verließen die ersten Tracerelemente den Reaktor. Je nach gewählter Strömungsgeschwindigkeit wurde das Tracersignal am Reaktorausgang mit einem kontinuierlich messendem bzw. mit einem diskontinuierlich messendem Photometer gemessen. Für die diskontinuierlichen Messungen wurden die Proben in Fraktionen gesammelt und gemessen. Die Wellenlänge wurde bei beiden Photometern auf 488 nm eingestellt, da Methylrot bei dieser Wellenlänge sein Absorptionsmaximum aufweist. Die Konzentration am Reaktorausgang wurde danach über das Lambert-Beer'sche Gesetz (siehe Gleichung 3.5) ermittelt, wobei der Extinktionskoeffizient 28.000 L/mol cm betrug.

3.4.4 Auswertung

Um die bei unterschiedlichen Durchflüssen gemessenen Verweilzeitkurven miteinander vergleichen zu können, wurden die Konzentrations - Zeitverläufe normiert. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Gleichungen 2.23 bis 2.27 aus Abschnitt 2.4.1.1. In Abbildung 3.7 und 3.8 sind die normierten Verweilzeitkurven (Altersverteilungen) für Durchflüsse von 1 - 10 mL/min bei horizontaler und vertikaler Lage des Reaktors dargestellt. Entgegen der theoretischen Grundlagen näherte sich das Verhalten des Reaktors mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, unabhängig von der Lage des Reaktors, immer stärker dem Verhalten des laminaren Strömungsrohrs an.

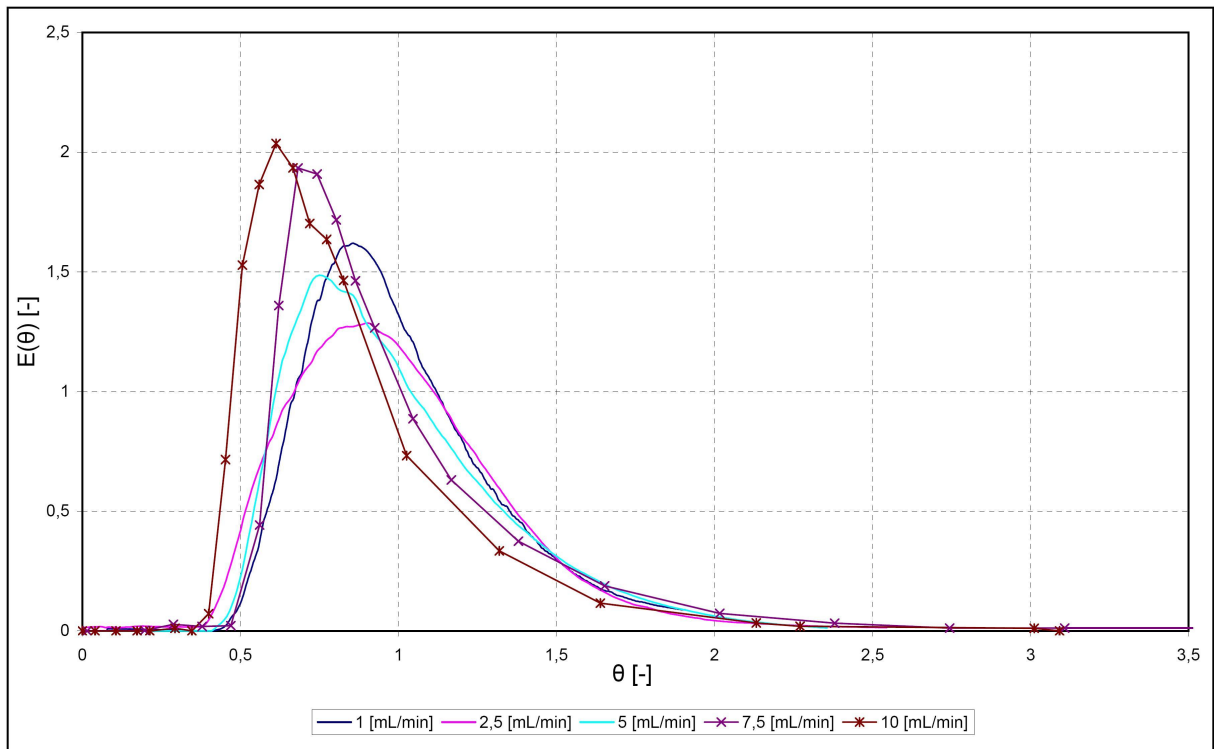


Abbildung 3.7: Altersverteilung (E) für Durchflüsse von 1 - 10 mL/min bei horizontaler Lage des Reaktors

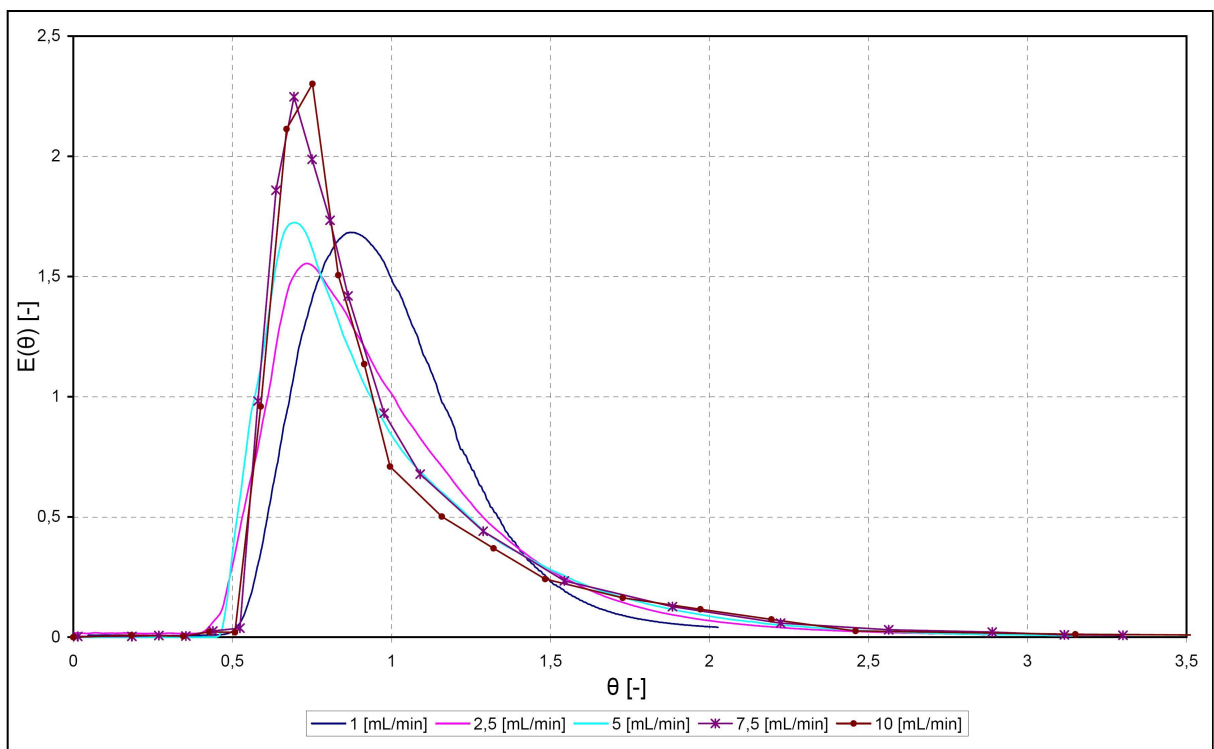


Abbildung 3.8: Altersverteilung (E) für Durchflüsse von 1 - 10 mL/min bei vertikaler Lage des Reaktors

Der Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen Verweilzeit und der mittleren Verweilzeit ist in Abbildung 3.9 für den horizontal ausgerichteten Reaktor und in Abbildung 3.10 für den vertikal ausgerichteten Reaktor dargestellt. Infolge des linearen Zusammenhangs konnte die mittlere Verweilzeit für sämtliche Durchflüsse zwischen 1 und 10 mL/min berechnet werden.

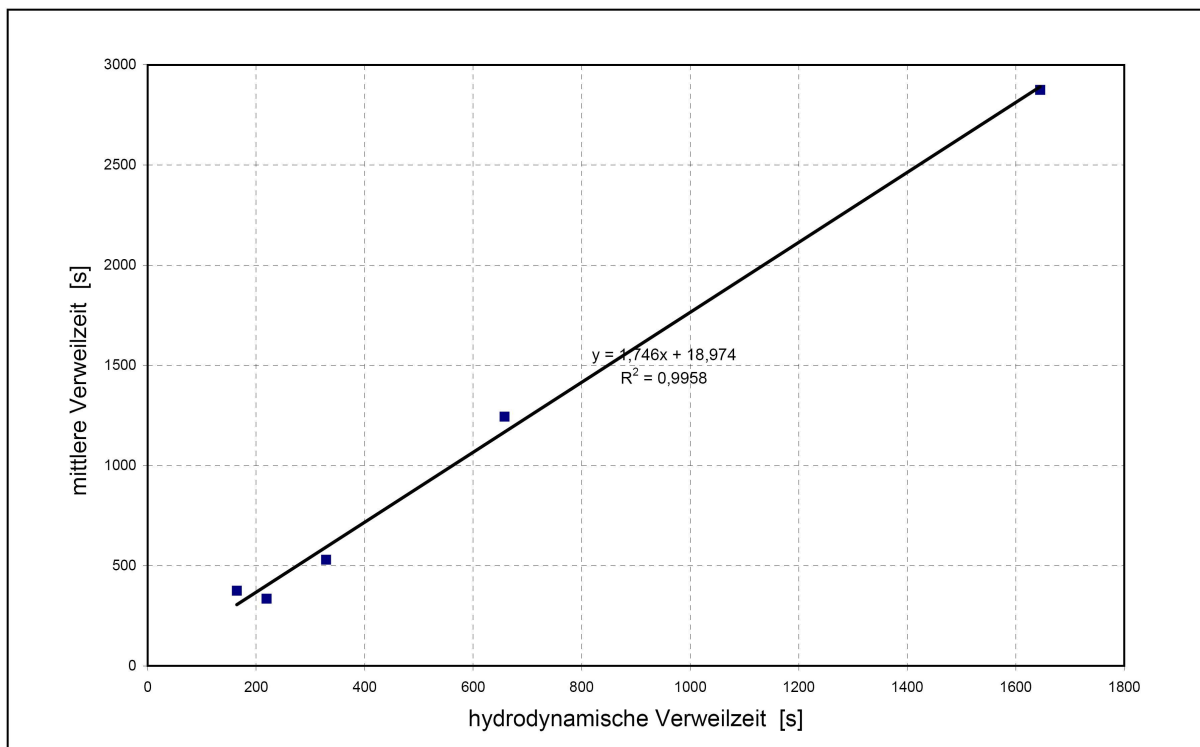


Abbildung 3.9: Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen und mittleren Verweilzeit bei horizontaler Lage des Reaktors

Eine Aussage über den Grad der Rückvermischung, d.h. wie stark sich die Volumenelemente axial vermischen, gibt die Bodensteinzahl an. Sie wurde für die experimentell bestimmten Verweilzeitkurven berechnet, wobei als Randbedingung *Closed - closed vessel* gewählt wurde. Die Berechnungen erfolgten mit den Gleichungen 2.26 und 2.41. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.11 gegen die hydrodynamische Verweilzeit aufgetragen. Wie bereits den Altersverteilungen aus Abbildung 3.7 und 3.8 zu entnehmen ist, nahm die Bodensteinzahl mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab.

Die Verweilzeitkurven für die Leerrohrmessungen sind in Abbildung 3.12 zusammengefasst. Aufgrund technischer Probleme wurden die Verweilzeitkurven diskret ermittelt. Mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar,

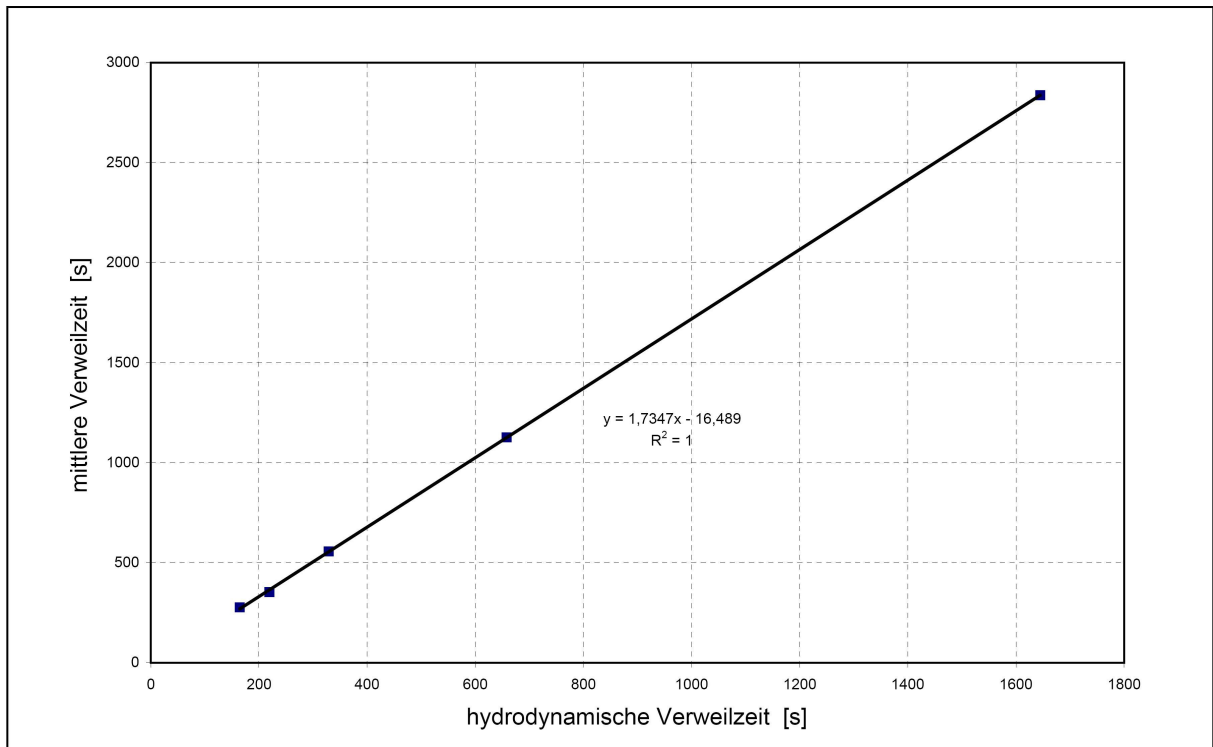


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen und mittleren Verweilzeit bei vertikaler Lage des Reaktors

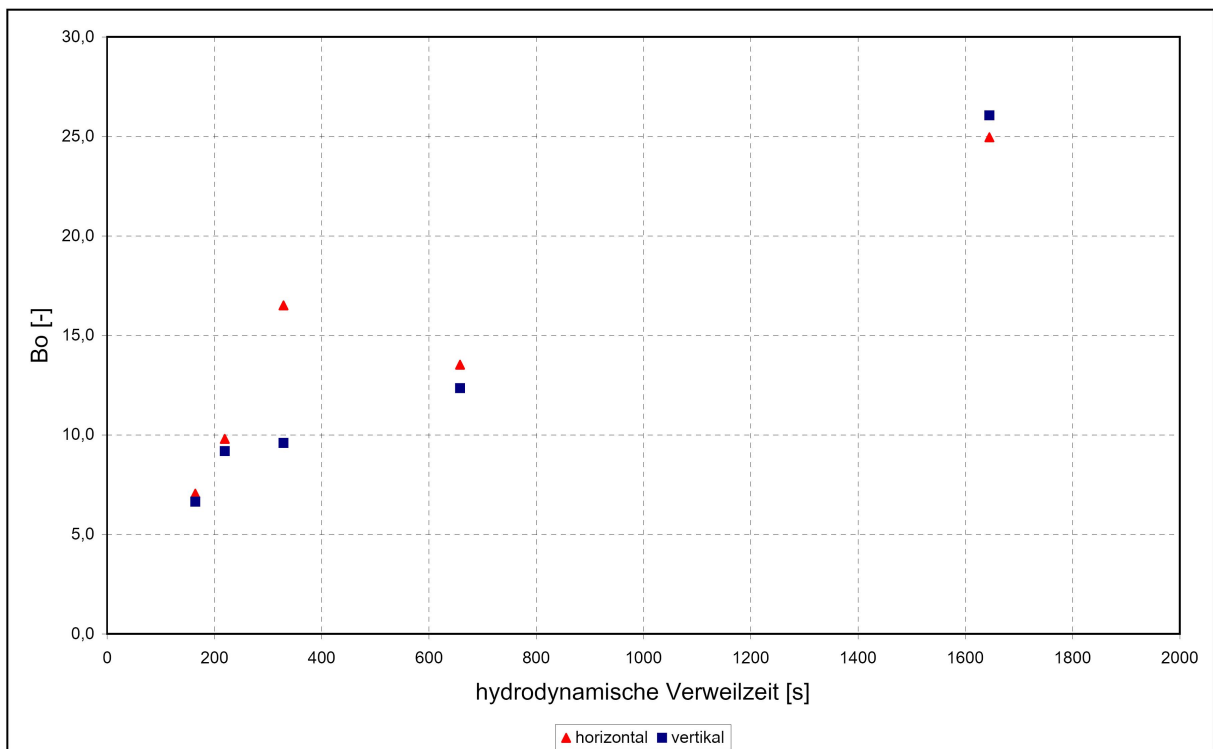


Abbildung 3.11: Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen Verweilzeit und der Bodensteinzahl

dass sich die Peakmaxima erhöhen und die mittleren Verweilzeiten Richtung $\tau = 0,5$ verschieben. Dieses Verhalten deckt sich mit den theoretischen Grundlagen.

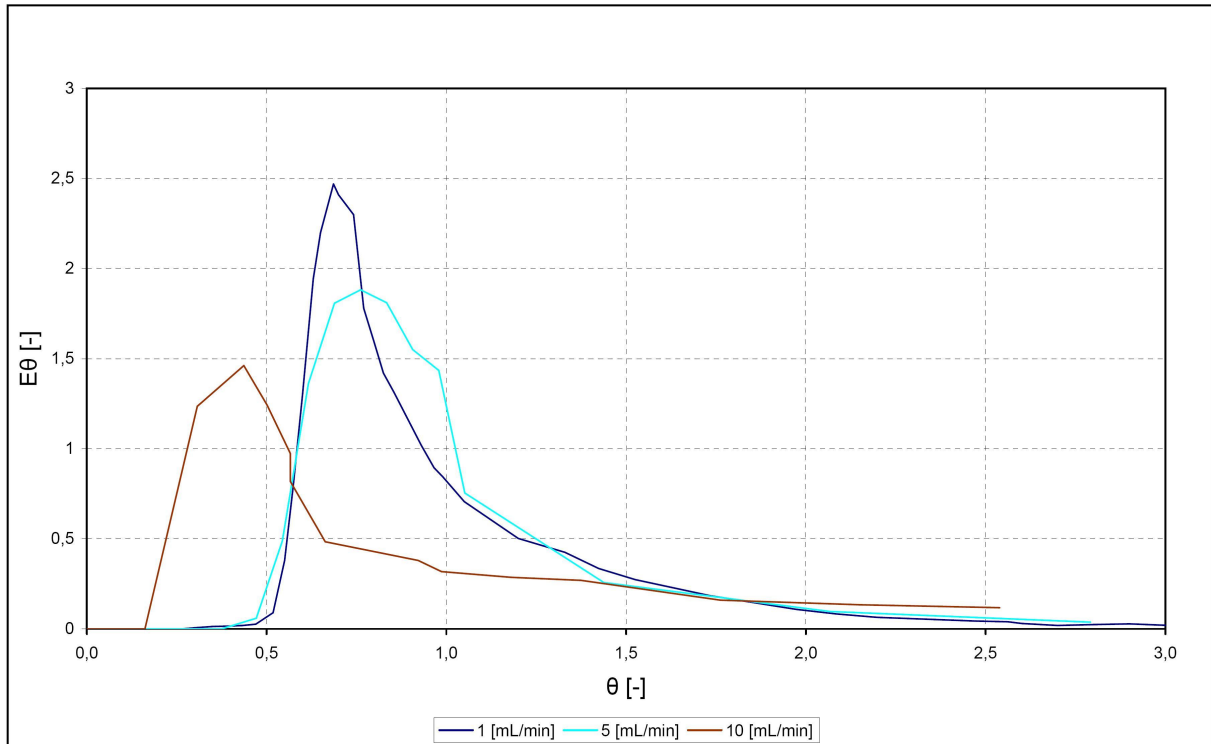


Abbildung 3.12: Atersverteilung (E_θ) für das Leerrohr

3.4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Verweilzeitmessungen waren für die untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten im laminaren Strömungsbereich. Dieses Verhalten stimmte mit den zuvor berechneten Reynoldszahlen überein (siehe Tabelle 3.9). Charakteristisch für die laminare Strömung war, dass die ersten Elemente den Reaktor bereits nach einer normierten mittleren Verweilzeit von $\theta = 0,5$ verließen. Für das laminare Strömungsprofil sprach zudem, dass die Verweilzeitkurven eine asymmetrische Form aufwiesen, die mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit zunehmend symmetrischer wurden. Der Reaktor verhielt sich daher genau umgekehrt zur Theorie.

Wie bereits den Verweilzeitkurven zu entnehmen war, stiegen auch die Bodensteinzahlen mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit. Aus der Definition der Bodensteinzahl aus Gleichung 3.8 geht jedoch hervor, dass mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit kleinere Bodensteinzahlen zu erwarten wären.

$$Bo = \frac{vL}{D_{ax}} \quad (3.8)$$

Die Versuche im Leerrohr wiesen ein ausgeprägtes laminares Strömungsprofil auf. Lediglich die Peakmaxima der Verweilzeitkurven unterschieden sich, wobei mit zunehmendem Durchfluss eine Abnahme dieser Maxima beobachtet werden konnte.

Der Vergleich des Rohrreaktors gefüllt mit Mischelementen mit dem Leerrohr zeigte, dass die Abweichungen im Strömungsverhalten durch die Kenics Mischer verursacht worden waren. Das Verhalten der Kenics Mischelemente könnte folgende Ursachen haben:

- Ungenaue Passform der Kenics Mischer
- Unterschiedliche Länge der einzelnen Mischer
- Die Mischelemente waren nicht genau um 180° in sich verdreht

3.5 Polymerisation im Rohrreaktor

Die anionische Ringöffnungspolymerisation von D_3 wurde mit dem Ziel durchgeführt, PDMS mit einer definierten Kettenlänge und einem möglichst niedrigen Polydispersitätsindex (PDI) herzustellen. Die Auslegung des Reaktors erfolgte

mit den Verweilzeitdaten aus Abschnitt 3.4 und den kinetischen Parametern der Polymerisationsreaktion. Im Anschluss an die Polymerisationsreaktion wurden die Ergebnisse ausgewertet und mit den prognostizierten Daten verglichen.

3.5.1 Versuchsaufbau

Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Um die Reaktionen durchführen zu können, wurde die Anlage unter Schutzgas betrieben. Die Förderung des Initiators (*t*-BuLi) erfolgte mit der Milton Roy HPLC Pumpe und die des Monomers (D_3) mit der Merck Hitachi HPLC Pumpe getrennt voneinander. Die Mischung der Edukte und der damit verbundenen Initiationsreaktion fand in einem Y-Mischer statt. Da der Reaktor über zwei Zuläufe verfügte, wurde die Reaktionslösung danach in zwei Ströme aufgeteilt und in den Reaktor geleitet. Zur Regelung der Reaktionstemperatur, wurde der Reaktor mit einem Heizband umwickelt, dessen Heizleistung geregelt werden konnte. Zusätzlich wurde der Reaktor mit Dämmwolle und Metallfolie isoliert, um isotherme Bedingungen zu gewährleisten. Die Temperatur wurde am Reaktorausgang direkt in der Reaktionslösung mit einem Thermoelement gemessen. Die Aufzeichnung der Temperatur erfolgte mit einem Multimeter. Damit die Reaktionslösung zwischen Reaktorausgang und Temperaturmessstelle keine Wärme mit der Umgebung austauschte, wurde dieser Bereich ebenfalls mit Dämmwolle und Metallfolie isoliert.

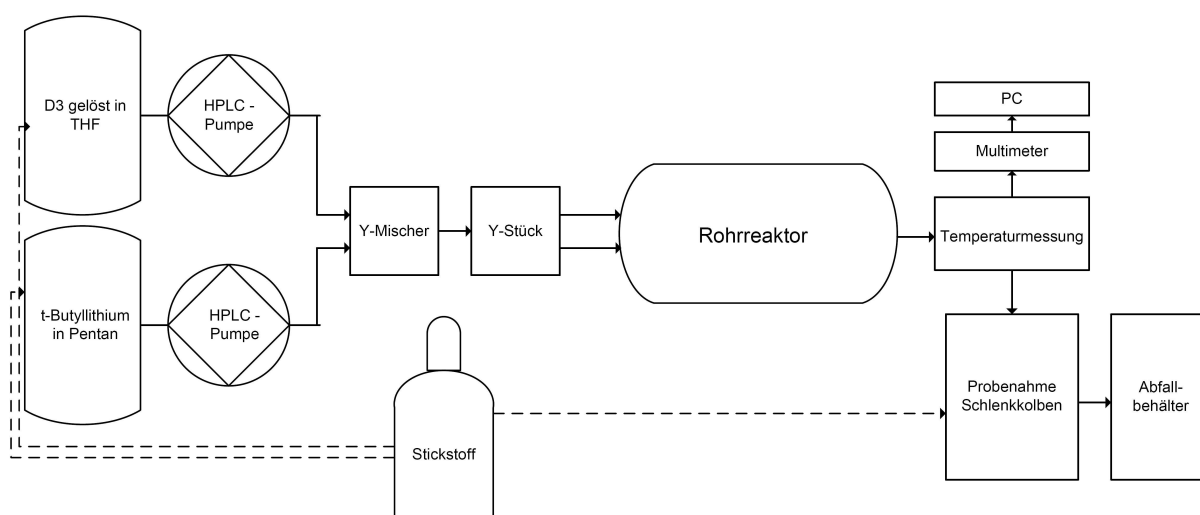


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau der Anlage zur kontinuierlichen Synthese monofunktionaler PDMS

Die Probennahme bestand aus einem Schlenkkolben, der unter Schutzgas stand und mit

einem Septum versehen war, um mit einer Spritze die Proben entnehmen zu können. Die Kettenabbruchsreaktion erfolgte im Probengefäß außerhalb des Reaktors, in dem Chlortrimethylsilan (CTS) im Überschuss vorgelegt wurde.

3.5.2 Auslegung des Reaktors

Zur Auslegung des Rohrreaktors für die Polymerisationsreaktion standen die Kinetikdaten von Witek [27] und die Daten der Verweilzeitmessung aus Abschnitt 3.4 zur Verfügung. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst, wobei zu beachten war, dass es mit fortschreitender Kettenlänge zu einer Änderung der Kinetik kam.

Tabelle 3.10: Kinetische Parameter der Polymerisationsreaktion [27]

	Monomereinheiten	E_A [kJ/mol]	k_0 [(mol/L) $^{1-n}$ s $^{-1}$]
Initiation (n=2)	1	45,8	$1,39 \times 10^9$
Kettenfortpflanzung [k_1] (n=1)	1-8	54,7	$1,75 \times 10^6$
Kettenfortpflanzung [k_2](n=1)	9+	53,3	$8,01 \times 10^5$

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 3.10 konnten über die Arrheniusgleichung die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Als Reaktionstemperatur wurde für alle Reaktionen eine Temperatur von 40°C gewählt. In Tabelle 3.11 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Geschwindigkeitskonstanten bei 40°C

	k [(mol/L) $^{1-n}$ s $^{-1}$]
Initiation (n=2)	32,47
Kettenfortpflanzung [k_1] (n=1)	$1,286 \times 10^{-3}$
Kettenfortpflanzung [k_2] (n=1)	$1,049 \times 10^{-3}$

Die Versuche wurden bei zwei unterschiedlichen *t*-BuLi Ausgangskonzentrationen durchgeführt, wie aus Tabelle 3.12 zu entnehmen ist. Zudem wurde das molare Verhältnis von ($n_{D_3}:n_{t-BuLi}$) für Setup 2 durch Verdopplung der *t*-BuLi Konzentration halbiert, womit die Volumsströme von D_3 und *t*-BuLi für Setup 1 und Setup 2 ident waren. Entscheidend für den zu erwartenden Polymerisationsgrad waren nur das Verhältnis $n_{D_3}:n_{t-BuLi}$.

Die Polymerisationsreaktion wurde für drei Volumsströme 3,5; 5,0 und 10,0 ml/min für Setup 1 und 2 durchgeführt. Der zu erwartende Umsatz und Polymerisationsgrad

Tabelle 3.12: Ausgangskonzentrationen

	Setup 1	Setup 2
D_3 [g/L]	100	100
D_3 [mol/L]	0,450	0,450
BuLi [mol/L]	0,16	0,32
$n_{(t-BuLi)}:n_{(D_3)}$ [-]	1:50	1:25

wurde mit Hilfe der Designgleichung des idealen Rohrreaktors (siehe Gleichung 2.21) berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.14 zusammen für Setup 1 und Setup 2 dargestellt, um zu zeigen welchen Einfluss das molare Verhältnis von *t*-BuLi zu D_3 hat. Über die mittleren Verweilzeiten, die experimentell bestimmt wurden, konnten Umsatz und Polymerisationsgrad ermittelt werden. Die gesamten Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 und 3.14 zusammengefasst.

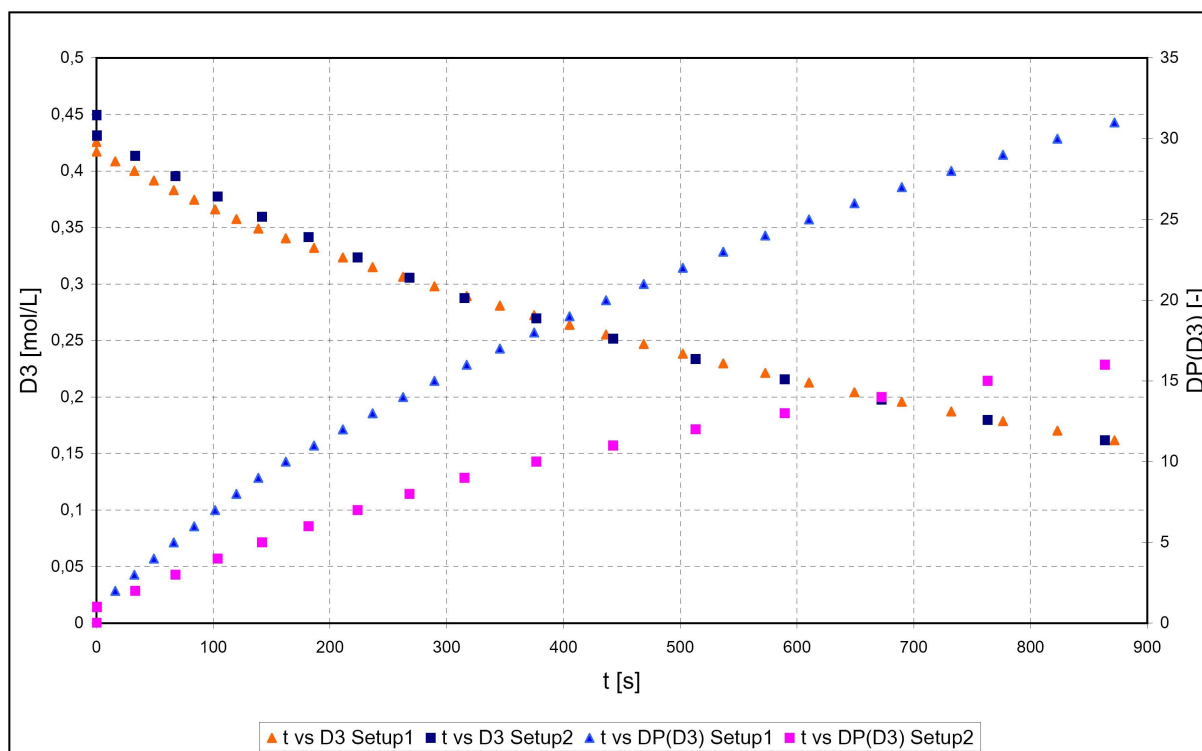


Abbildung 3.14: Abnahme der D_3 Konzentration und Zunahme des Polymerisationsgrades über die Zeit für Setup 1 und Setup 2

Die Auslegung über die mittlere Verweilzeit berücksichtigte nur die Lage, jedoch nicht die Form der Verweilzeitverteilung. Um auch die Form zu berücksichtigen wurde der Reaktor über das Konvektionsmodell, das bei laminaren Strömungen Anwendung findet, ausgelegt. Für die Berechnung des Umsatzes nach dem Konvektionsmodell

Tabelle 3.13: Umsatz und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (Setup 1)

v [mL/min]	\bar{t} [s]	X_{D_3} [%]	DP_{D_3} [-]
3,5	840	61	31
5,0	530	46	24
10,0	375	36	18

Tabelle 3.14: Umsatz und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (Setup 2)

v [mL/min]	\bar{t} [s]	X_{D_3} [%]	DP_{D_3} [-]
3,5	840	63	15
5,0	530	48	12
10,0	375	40	10

waren die Verweilzeitkurven der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeiten und die Kinetikdaten erforderlich. Für die Strömungsgeschwindigkeit von 3,5 mL/min standen keine Verweilzeitkurven zur Verfügung, daher wurden Umsatz und Polymerisationsgrad über 2,5 und 5,0 mL/min interpoliert. Die Initiationsreaktion wurde für die Berechnung vernachlässigt, da sie nur 0,15 Sekunden dauert und keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz hat. Die Kettenfortpflanzung folgte einer Reaktion erster Ordnung und ließ sich wie bereits aus Abschnitt 2.4.3.2 bekannt, folgendermaßen berechnen:

$$X_{D_3} = 1 - \frac{c_{D_3}}{c_{D_{30}}} = 1 - \left(\sum e^{-kt} E \Delta t \right) \quad (3.9)$$

Die Geschwindigkeitskonstante entsprach bis zu einer Kettenlänge von 8 Monomereinheiten aus k_1 . Die Zeit, die für einen Polymerisationsgrad von 8 benötigt wurde, war abhängig von den gewählten Ausgangsbedingungen. Für Elemente, die länger im Reaktor verweilten, wurde die Geschwindigkeitskonstante anteilmäßig aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzung k_1 und k_2 berechnet. Aus den berechneten Umsätzen konnte der zu erwartende mittlere Polymerisationsgrad berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.15 und 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Umsatz und Polymerisationsgrad nach dem Konvektionsmodell für Setup 1

v [mL/min]	X_{D_3} [%]	DP_{D_3} [-]
3,5	60	30
5,0	44	22
10,0	31	15

Tabelle 3.16: Umsatz und Polymerisationsgrad nach dem Konvektionsmodell für Setup 2

v [mL/min]	X_{D_3} [%]	DP_{D_3} [-]
3,5	60	15
5,0	45	11
10,0	32	8

3.5.3 Versuchsdurchführung

3.5.3.1 Gilman Titration

Die Gilman Titration wurde vor der Polymerisationsreaktion durchgeführt, um den tatsächlichen Gehalt an *t*-BuLi in der Lösung zu bestimmen. Der Gesamtbasengehalt der *t*-BuLi Lösung wurde bestimmt, indem 5,0 mL einer im Verhältnis 1 : 10 verdünnten *t*BuLi : Pentan Lösung ($\pm 0,16$ M) mit Wasser umgesetzt und gegen 0,1 N HCl titriert wurden. Der Gesamtbasengehalt betrug 0,18 mol/L. In einem zweiten Schritt wurden 8,0 mL *t*-BuLi Lösung mit Dibromethan umgesetzt und anschließend gegen 0,1 N HCl titriert. Hieraus ergab sich der Anteil an freier Base mit 5 mmol/L bzw. 2,7 %.

In einem zweiten Versuch wurde untersucht, ob sich die Organolithium Konzentration ändert, nachdem die *t*-BuLi Lösung durch die HPLC Pumpe gefördert wurde. Dazu wurden zunächst 3,75 mL der *t*-BuLi Lösung, nachdem sie durch die Pumpe gefördert wurden, mit Wasser versetzt und gegen 0,1 N-HCl titriert. Der Gesamtbasengehalt belief sich auf 0,16 mol/L. Im zweiten Schritt wurden 8 mL durch die HPLC Pumpe gefördert und mit Dibromethan zur Reaktion gebracht und anschließend gegen 0,1 N HCl titriert. Der Anteil an freier Base betrug 4 mmol/L bzw. 2,5 %.

Somit konnte angenommen werden, dass es zu keiner Deaktivierung des *t*-BuLi in der HPLC Pumpe kam.

3.5.3.2 Polymerisation

Bevor die Reaktion gestartet wurde, musste der Reaktor vorbereitet werden. Dazu wurde der Reaktor im ersten Schritt vertikal ausgerichtet, mit THF gefüllt und auf Dichtheit geprüft. Der Schlenkkolben zur Probennahme wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt angeschlossen und davor separat inertisiert. Anschließend wurde der Reaktor mit wasserfreiem THF und Pentan im gleichen Verhältnis und mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit, wie sie später für die Reaktion benötigt wurde,

gespült. Während dieser Zeit wurde der Reaktorinhalt auf eine Temperatur von 40°C temperiert und der Schlenkkolben zur Probennahme angeschlossen. Nach einer Spüldauer von zirka einer Stunde wurde zuerst das THF Reservoir gegen die D₃-Lösung ersetzt und in den Reaktor gefördert. Der Start der Reaktion erfolgte mit dem Anschluss des *t*-BuLi an die zweite HPLC-Pumpe, die zuvor wasserfreies Pentan förderte. Nach einer Wartezeit, die ungefähr dem dreifachen der hydrodynamischen Verweilzeit entsprach, wurden in regelmäßigen Abständen NMR - und GPC Proben genommen. Wurde während eines Versuchs der Volumsstrom geändert, wurde erneut abgewartet, bis sich der stationäre Zustand einstellte. Die Terminierungsreaktion erfolgte in den Probennahmegefäßen (NMR-Röhrchen, Schlenkkolben), die unter Schutzgas standen und in denen zuvor bereits Chlortrimethylsilan im Überschuss vorgelegt wurde. Die NMR-Proben konnten anschließend ohne weitere Aufarbeitungsschritte gemessen werden. Da Chlortrimethylsilan leicht hydrolysiert und die dabei gebildete Salzsäure das Polymer angreifen würde, mussten die Proben für die GPC-Messungen aufgearbeitet werden. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Aufarbeitung der Polymere zur rheologischen Charakterisierung (siehe Abschnitt 3.3.2).

3.5.4 Ergebnisse

Die Versuchsauswertung erfolgte sowohl qualitativ als auch quantitativ mit GPC und NMR-Spektrometrie. Die Analyse mittels GPC Messungen ergab, dass die Synthese monofunktionaler PDMS mit einem Polydispersitätsindex im Bereich von $PDI \leq 1,2$ möglich ist. Die Ergebnisse der GPC Messungen sind in Abbildung 3.15 zusammengefasst. Ein Vergleich der PDMS Polymerisationsgrade mit den im Vorfeld berechneten Werten ergab unabhängig von der *t*-BuLi Konzentration bis zu vier mal höhere Werte. Zudem konnte kein Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad gefunden werden. Der Umsatz bezogen auf D₃ wurde über ¹H-NMR spektrometrische Messungen verfolgt. Über Benzol, der als interner Standard diente, konnte der Umsatz bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass kein Zusammenhang zwischen Umsatz und Strömungsgeschwindigkeit bestand. Zudem deckten sich die berechneten Umsätze nicht mit den experimentell ermittelten Umsätzen, wie den Abbildungen 3.16 und 3.17 zu entnehmen ist.

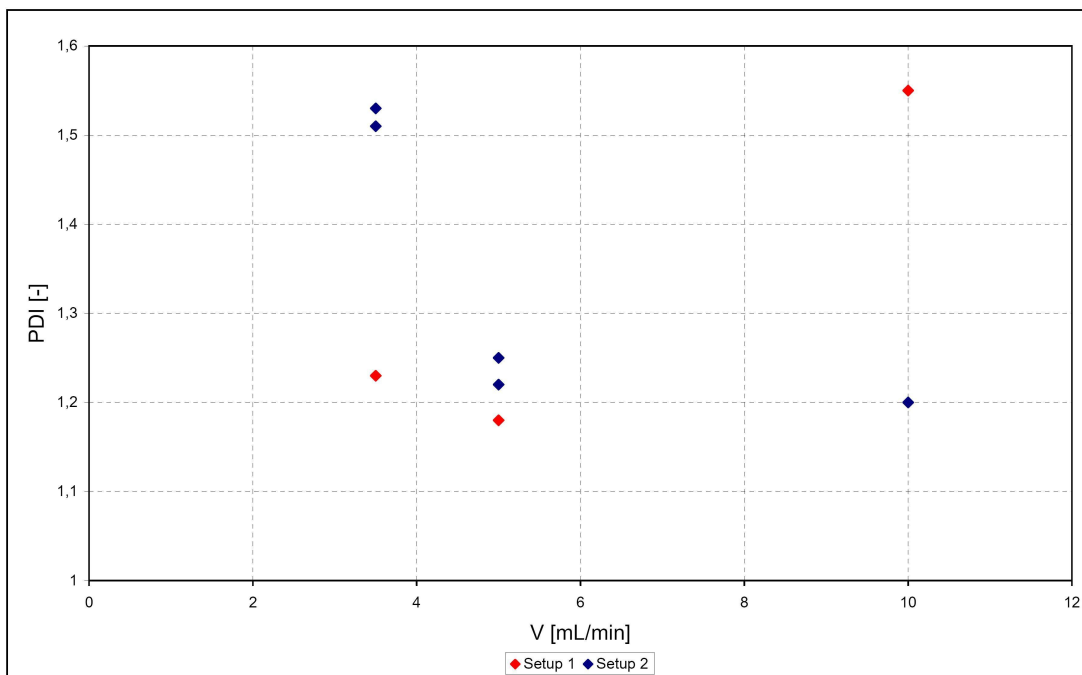


Abbildung 3.15: Zusammenfassung der ermittelten PDIs für Setup 1 und Setup 2

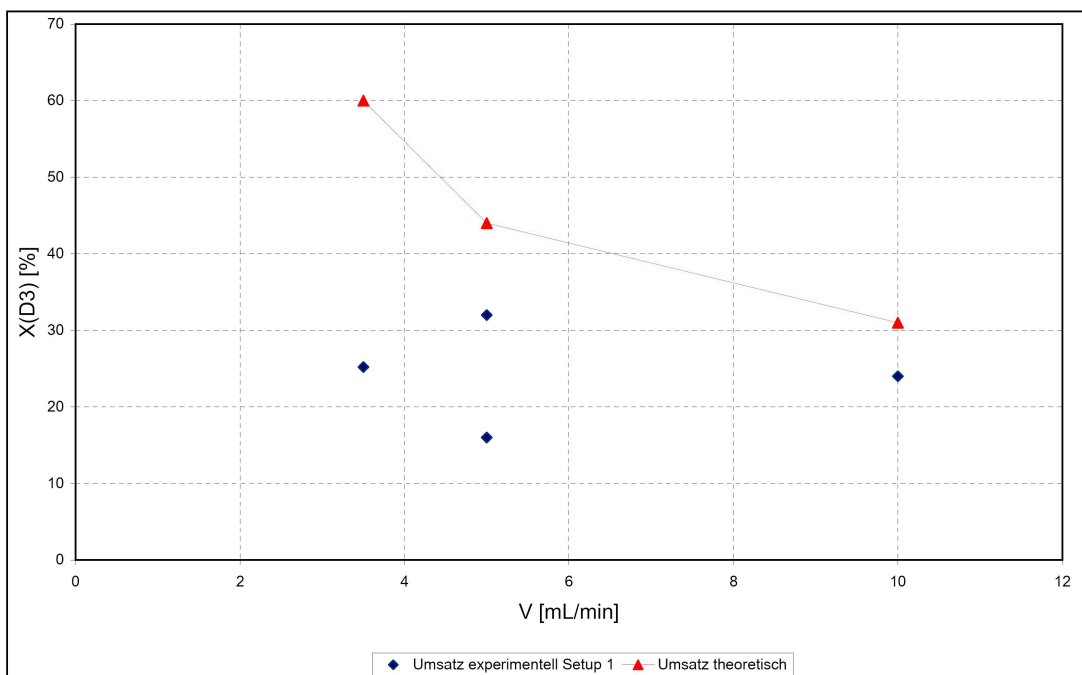


Abbildung 3.16: Vergleich der experimentellen und theoretischen Umsätze für Setup 1

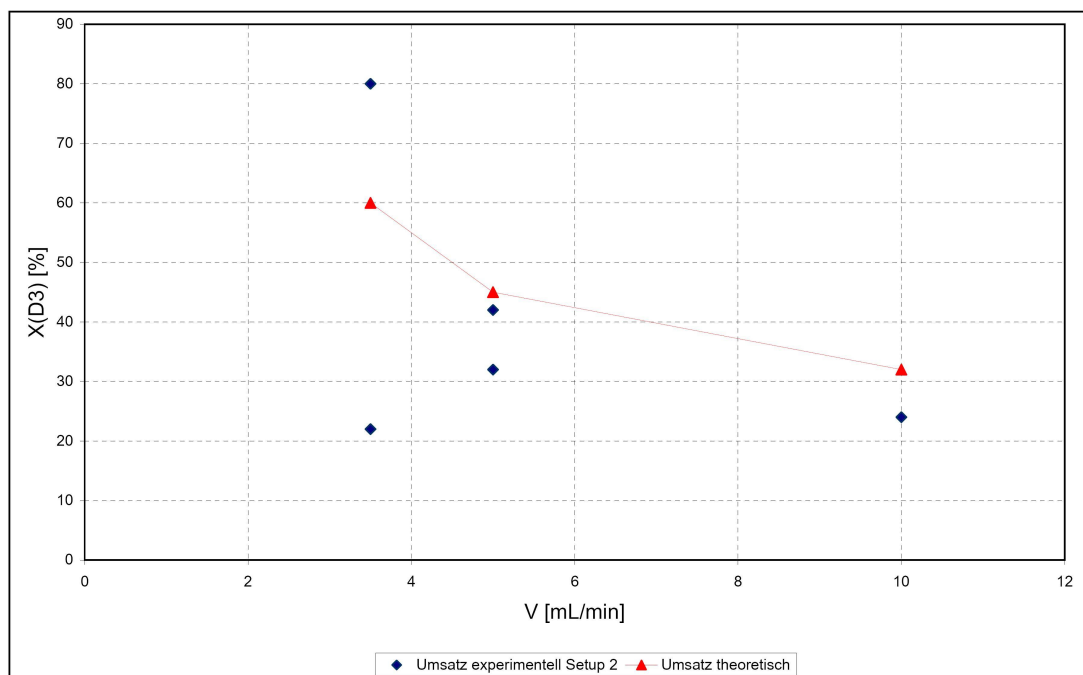


Abbildung 3.17: Vergleich der experimentellen und theoretischen Umsätze für Setup 2

3.5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Auswertung der GPC Messungen zeigte, dass die Synthese monofunktionaler PDMS mit einem Polydispersitätsindex von $PDI \leq 1,2$ im Rohrreaktor trotz laminaren Strömungsprofils möglich war. Ein Zusammenhang zwischen den Verweilzeitkurven und den Molmassenverteilungen konnte nicht gezeigt werden.

Die experimentellen Umsätze verglichen mit den berechneten Umsätzen zeigten keine Übereinstimmung. Lediglich die letzten Messungen mit der höheren *t*-BuLi Konzentration (Setup 2) zeigten einen Anstieg der D_3 Umsätze.

Trotz der geringen D_3 Umsätze wurden PDMS mit bis zu vier mal längeren Ketten erhalten, als erwartet. Das lässt den Schluss zu, dass es zu einer Deaktivierung des *t*-BuLi gekommen war. Für die Deaktivierung des *t*-BuLi gab es zwei Vermutungen. Zum einen könnte Feuchtigkeit in der Pumpe zu einer Deaktivierung geführt haben, sodass bereits für die Initiationsreaktion die *t*-BuLi Konzentration zu niedrig war. Zum anderen könnten Eisen bzw. ein Legierungsbestandteil zu einer Deaktivierung des *t*-BuLi am Reaktoreingang geführt haben. Dafür sprach, dass die nach den Experimenten aus dem Reaktor entnommenen Kenics Mischelemente, verglichen mit neuen Mischelementen, keinen metallischen Glanz aufwiesen. Zudem konnte Rostbildung auf zwei Mischelementen beobachtet werden.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von PDMS unterschiedlicher Kettenlänge ergab, dass die PDMS keinen Einfluss auf das Strömungsverhalten ausübten, zumal die Reaktion in THF, das als Lösungsmittel diente, stattfand. Für das Strömungsverhalten ergab sich ein streng laminares Strömungsregime. Die Charakterisierung des Rohrreaktors hinsichtlich seines hydraulischen Verhaltens bestätigte das laminaire Strömungsregime. Der Reaktor verhielt sich jedoch genau umgekehrt der Theorie, d.h. mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit wurden symmetrischere Kurven erhalten, die charakteristisch für das turbulent durchströmte Rohr sind. Dieses Verhalten konnte auf die Kenics Mischelemente zurückgeführt werden, wie die Verweilzeitmessungen des Leerrohrs zeigten, die sich der Theorie entsprechend verhielten. Die Herstellung der monodispersen PDMS stellte hohe Anforderung an die Reaktionsführung. Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von PDMS mit Polydispersitätsindizes $PDI \leq 1,2$ im Rohrreaktor möglich ist. Die Kettenlänge der PDMS konnte nicht geregelt werden. Zurückzuführen ist die hohe Kettenlänge vermutlich auf Deaktivierungsvorgänge, die zu einer Deaktivierung des Lithiumsilanolats führten.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
A	Absorption
Bo	Bodensteinzahl
c	Konzentration [mol/m ³]
CTS	Chlortrimethylsilan
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d	Durchmesser [m]
D ₃	Hexamethylzyklotrisiloxan
D ₄	Octamethylzyklotetrasiloxan
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP _n	Polymerisationsgrad
E bzw. E(t)	externe Verweilzeitverteilung
E _A	Aktivierungsenergie [J/K mol]
Et ₂ O	Diethylether
F	Volumsstrom [m ³ /h]
F(t)	Sprungfunktion, Summenfunktion
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
G	Gibbs'sche freie Enthalpie [kJ/mol]
H	Enthalpie [kJ/mol]
HMPA	Hexamethylphosphoramid
I	Initiator
INEPT	Insensitive nuclei enhancement by polarisation Transfer
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [(mol/m ³) ⁿ⁻¹ *s ⁻¹]
M	Molmasse [kg/kmol]
m	Masse [kg]

N	Mol [mol]
n	Gesamtordnung der Reaktion
NMR	Nuclear magnetic resonance
PDMS	Polydimethylsiloxan
R	Gaskonstante [J/k mol]
R	Radius [m]
r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/m ³ s]
Re	Reynoldszahl
ROP	Ringöffnungspolymerisation
S	Entropie [J/K mol]
t	Zeit [s]
\bar{t}	mittlere Verweilzeit [s]
T	Temperatur [K]
THF	Tetrahydrofuran
V	Spannung [V]
V	Volumen [m ³] bzw. Volumstrom [m ³ /s]
X	relativer Umsatz
η	dynamische Viskosität [mPa s]
σ	Varianz
τ	mittlere Aufenthaltszeit [s]
θ	dimensionslose Zeit
v	Geschwindigkeit [m/s]

Literaturverzeichnis

- [1] Moretto H.H., Schulze M., Wagner G. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* . Wiley-VCH, 2005.
- [2] Polk W.D. *Polydimethylsiloxane containing block copolymers.* PhD thesis, Blacksburg, Virginia, July 2001.
- [3] Pop C. *Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften.* PhD thesis, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, July 2006.
- [4] Zilliox, J. G., Roovers J.E., Bywater S. Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane and Its Block Copolymers with Styrene. *Macromolecules*, 8, 1975.
- [5] Hammouch S. O., Beinert G. J., Zilliox J. G. Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution. *Polymers*, 36, 1998.
- [6] *Silicone compounds: Silanes and Silicones.* Gelest, 2008.
- [7] Yilgör I., van Beylen M., Rempp P. *Polysiloxane Copolymers / Anionic Polymerization* . Springer-Verlag Berlin, 1988. ISBN 3-540-18506-2.
- [8] Archer R. *Inorganic and Organometallic Polymers.* Wiley-VCH, 2001. ISBN 0-471-24187-3.
- [9] Zhang Z., Zhou N., Xu C. Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane with Hexamethyldisilazyl-Lithium as Initiator. *Chinese Journal of Polymer Science*, 19, 2001.
- [10] Mölenberg A., Möller M. Polymerization of cyclotrisiloxanes by organolithium compounds and P2-Et base. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 1997.

- [11] Van Dyke M. E., Clarson S. J. Reaction Kinetics for the Anionic Ring-Opening Polymerization of Tetraphenyltetramethylcyclotetrasiloxane Using a Fast Initiator System. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 8, 1998.
- [12] Demel G. *Prozessintensivierung in der chemischen Synthese*. PhD thesis, Graz, November 2007.
- [13] Siebenhofer M. Reaktionstechnkt I Skriptum. Institut für thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik TU Graz, 2007.
- [14] Müller-Erlwein E. *Chemische Reaktionstechnik*. B.G. Teubner Verlag, 2007. ISBN 978-3-8351-0187-6.
- [15] Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, 1999. ISBN 0-471-25424-X.
- [16] Baerns M., Hofmann H., Renken A. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992. ISBN 3-13-687502.
- [17] Fitzer E., Fritz W. *Technische Chemie*. Springer-Verlag Berlin, 1989. ISBN 3-540-51189.
- [18] Jakubith M. *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik*. Wiley-VCH, 1998. ISBN 3-527-28870-8.
- [19] Siebenhofer M. Reaktionstechnkt II Skriptum. Institut für thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik TU Graz, 2007.
- [20] Levenspiel O. *The Chemical Reactor Omnibook*. OSU Book Stores, Inc, 1996. ISBN: 0-88246-170-2.
- [21] Christen D. S;. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag Berlin, 2005. ISBN 3-540-40322-1.
- [22] Zlokarnik M. *Rührtechnik Theorie und Praxis*. Springer-Verlag Berlin, 1999. ISBN 3-540-64639-6.
- [23] Phal M.H., . Einsatz und Auslegung statischer Mischer. *Chemie-Ing.-Technik*, 51(5):347–364, 1979.
- [24] Phal M.H., Muschelknautz E. Einsatz und Auslegung statischer Mischer. *Chemie-Ing.-Technik*, 52(4):285–291, 1980.

-
- [25] Z. Kemblowski Z., Pustelnik P. Residence time distribution of a power-law fluid in Kenics static mixers. *Chemical Engineering Science*, 43(3):473–478, 1988.
- [26] Cammann K. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2001. ISBN 3-8274-0057-0.
- [27] Witek G. . PhD thesis, Technical University Graz, Austria, in progress.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Allgemeiner Aufbau von linearen Polysiloxanen	3
2.2	Baueinheiten der Polysiloxane	4
2.3	Beispiele für die Nomenklatur	4
2.4	Allgemeiner Aufbau mono - und difunktioneller PDMS	5
2.5	Verlauf der anionischen Ringöffnungspolymerisation (ROP) von D ₃ : 1)Initiationsreaktion 2) Kettenfortpflanzung 3) Kettenabbruchsreaktion . .	6
2.6	Hexamethylzyklotrisiloxan (D ₃) und Octamethylzyklotetrasiloxan (D ₄) . .	7
2.7	Initiatoren für die anionische ROP von zyklischen Oligosiloxanen [7]	8
2.8	Lösungsmittel	9
2.9	Übergangszustand vor der Ringöffnung [3]	10
2.10	Arrhenius Diagramm	13
2.11	Die drei wichtigsten idealen Reaktortypen; (a) Diskontinuierlicher Rührkessel; (b) Idealer Rohrreaktor; (c) Kontinuierlicher Rührkessel [15] .	13
2.12	Schematische Darstellung des diskontinuierlichen Rührkessels [13]	14
2.13	Graphische Darstellung der Reaktionszeit für den diskontinuierlichen Rührkessel bezogen auf die Konzentration bzw. den Umsatz [13]	15
2.14	Schematische Darstellung der Verhältnisse für einen kontinuierlich und stationär betriebenen idealen isothermen Rührkessel [13]	16
2.15	Graphische Darstellung der Designgleichung für den idealen kontinuierlichen Rührkessel [13]	17
2.16	Stoffbilanz über das ideale Strömungsrohr [13]	17

2.17	Radiale dimensionslose Geschwindigkeitsprofile im Strömungsrohr bei laminarer und turbulenter Strömung sowie für Pfropfenströmung. Für alle Geschwindigkeitsverteilungen resultiert derselbe Volumenstrom [14]	18
2.18	Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrs: (a) infolge Wirbelbildung, (b) infolge laminarer Strömung (geringe radiale Durchmischung) [17]	19
2.19	Typische Temperatur-Zeit-Verläufe im diskontinuierlichen Rührkessel für eine exotherme Reaktion. Bei den polytropen Kurven nimmt der Wärmeaustausch mit steigender Nummerierung zu [14]	21
2.20	Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Tracerkonzentration am Reaktoreingang, bei Stoßmarkierung (links) und bei Sprungmarkierung (rechts) [14].	22
2.21	Messung der Altersverteilung über die Stoßfunktion [19]	24
2.22	Messung der Summenverteilung über die Sprungfunktion [19]	25
2.23	Frühes und spätes Mischen, dargestellt über folgende Reaktorschaltungen [19]	27
2.24	Graphische Darstellung der Eintritts - und Austrittsbedingungen [19]	30
2.25	Parabolische Geschwindigkeitsverteilung im Rohrlängsschnitt bei laminarer Strömung [21]	32
2.26	Rohrquerschnitt mit ringförmiger Fläche gleicher Strömungsgeschwindigkeit [21]	32
2.27	Vergleich der Verweilzeitsummenkurven für den idealen Rührkessel, das ideale Strömungsrohr, das laminar und das turbulent durchströmte Rohr ($\tau = 1$ min für alle Reaktoren) [14]	33
2.28	Auswahl statischer Mischer: a) Ross-ISG-Mischer, b) pulsierender Mischreaktor, c) PSM-Mischer, d) Kenics Mischer, e) Erestat Mischer, f) N-form-Rohrmischer, g) SMV-Mischer, h) SMX-Mischer [24]	35
2.29	Verweilzeitverteilung verschiedener statischer Mischer im Vergleich zum Leerrohr [23]	36
2.30	(1) Geschwindigkeitsverteilung vor dem ersten Mischelement, (2) Geschwindigkeitsverteilung nach dem i-ten Mischelement [25]	36

3.1	Anionische Ringöffnungspolymerisationsreaktion	37
3.2	Schematischer Aufbau des diskontinuierlichen Rührkessels	44
3.3	^{29}Si -NMR Spektrum	46
3.4	Zusammenhang zwischen Dichte und Polymerisationsgrad	48
3.5	Zusammenhang zwischen Viskosität und Polymerisationsgrad	48
3.6	Schematischer Aufbau der Anlage zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	50
3.7	Altersverteilung (E) für Durchflüsse von 1 - 10 mL/min bei horizontaler Lage des Reaktors	52
3.8	Altersverteilung (E) für Durchflüsse von 1 - 10 mL/min bei vertikaler Lage des Reaktors	52
3.9	Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen und mittleren Verweilzeit bei horizontaler Lage des Reaktors	53
3.10	Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen und mittleren Verweilzeit bei vertikaler Lage des Reaktors	54
3.11	Zusammenhang zwischen der hydrodynamischen Verweilzeit und der Bodensteinzahl	54
3.12	Altersverteilung (E_θ) für das Leerrohr	55
3.13	Schematischer Aufbau der Anlage zur kontinuierlichen Synthese monofunktionaler PDMS	57
3.14	Abnahme der D_3 Konzentration und Zunahme des Polymerisationsgrades über die Zeit für Setup 1 und Setup 2	59
3.15	Zusammenfassung der ermittelten PDIs für Setup 1 und Setup 2	63
3.16	Vergleich der experimentellen und theoretischen Umsätze für Setup 1	63
3.17	Vergleich der experimentellen und theoretischen Umsätze für Setup 2	64
B.1	Vergleich von zwei Kenics Mischelementen: neu und gebraucht	81
B.2	Aufbau der Anlage für die anionische ROP im Rohrreaktor	82
B.3	Lösungsmittelreservoirs für die $t\text{-BuLi}$ und D_3 Lösung	82
B.4	Y-Mischer vor dem Reaktoreingang	83
B.5	Rohrreaktor mit Heizeinrichtung und Temperaturmessstelle	83

B.6 Probennahmestelle	84
---------------------------------	----

Tabellenverzeichnis

2.1	Integrierte Geschwindigkeitsgleichungen	12
3.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von Hexamethylzyklotrisiloxan 98%ig	42
3.2	Chemische und physikalische Eigenschaften von Trimethylchlorsilan	43
3.3	Chemische und physikalische Eigenschaften von <i>tert</i> -Butyllithium gelöst in Pentan bei 20°C	43
3.4	Chemische und physikalische Eigenschaften von 1,2-Dibromethan	43
3.5	Chemische und physikalische Eigenschaften von Phenolphthalein	43
3.6	Chemische und physikalische Eigenschaften von Methylrot	43
3.7	Einwaage zur Herstellung monofunktioneller PDMS am Beispiel eines <i>t</i> -BuLi : D ₃ Verhältnisses von 1:25	45
3.8	Mittlere Kettenlängen	47
3.9	Versuchsplan zur Charakterisierung des Rohrreaktors	50
3.10	Kinetische Parameter der Polymerisationsreaktion [27]	58
3.11	Geschwindigkeitskonstanten bei 40°C	58
3.12	Ausgangskonzentrationen	59
3.13	Umsatz und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (Setup 1)	60
3.14	Umsatz und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (Setup 2)	60
3.15	Umsatz und Polymerisationsgrad nach dem Konvektionsmodell für Setup 1	60
3.16	Umsatz und Polymerisationsgrad nach dem Konvektionsmodell für Setup 2	61

A.1	Technische Daten der Milton Roy CM4000 HPLC Pumpe	78
A.2	Technische Daten der Merck Hitachi L6000 HPLC Pumpe	79
A.3	Technische Daten des Jasco 875-UV Spektrophotometers	79
A.4	Technische Daten des Shimadzu 160A UV-VIS-NIR Spektrophotometers .	80

Anhang A

Geräte

Milton Roy CM4000

Bei der Milton ROY CM4000 handelt es sich um eine isokratische Pumpe, die speziell für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) konzipiert wurde. Aus drei Reservoirs können Flüssigkeiten gleichzeitig gefördert werden, die am Pumpenausgang zusätzlich mit einem statischen Mischer gemischt werden.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde mit dieser Pumpe bei den Experimenten nur eine Flüssigkeit gefördert. Die technischen Daten der Pumpe sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Technische Daten der Milton Roy CM4000 HPLC Pumpe

Durchflussmenge [mL/min]	0,01- 10
Flussgenauigkeit	± 1 % bei 5mL/min
Flussstabilität	± 3 %
Gesamtdrift	± 1 %
max. Druck [bar]	414

Merck Hitachi L6000

Bei der Merck Hitachi L6000 handelt es sich um eine Pumpe für die Hochleistungsflüssigchromatographie, die isokratisch betrieben wird, da nur ein Lösungsmittel gefördert werden kann. Die technischen Daten der Pumpe sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Technische Daten der Merck Hitachi L6000 HPLC Pumpe

Durchflussmenge [mL/min]	0,01-9,99
Flussgenauigkeit	
Flussstabilität	$\pm 3 \%$ (5 - 400 bar)
Gesamtdrift	$\pm \%$
max. Druck [bar]	412

Jasco 875-UV

Der Jasco 875-UV Intelligent UV Spectrometric Detektor ist ein Zweistrahlphotometer, das eine kontinuierliche Messung von Absorptionen bis zu einem Durchfluss von maximal 5 mL/min ermöglicht. Die Aufnahme der Messdaten erfolgt in unserem Fall mit einem an das Photometer angeschlossenes Multimeter, das wiederum an einen Computer angeschlossen ist. Die gemessene Spannung ist dabei direkt proportional der Absorption ($1 \text{ V} \hat{=} 1 \text{ A}$). Weitere technische Spezifikationen sind in Tabelle A.3 aufgelistet.

Tabelle A.3: Technische Daten des Jasco 875-UV Spektrophotometers

Wellenlängenbereich [nm]	190 -600
Genauigkeit	$\pm 2 \%$
Küvettschichtdicke [cm]	1

Shimadzu UV-160A

Das Shimadzu UV-160A UV-VIS-NIR Spectrophotometer ist ein Zweistrahlenspektrophotometer, das zusätzlich zur Absorptionsmessung bei einer bestimmten Wellenlänge über ein Kinetikprogramm und ein Peakmaximum Erkennungsprogramm, bei Messung des Gesamtspektrums, verfügt. Die technischen Daten des Spektrophotometers sind in Tabelle A.4 zusammengefasst.

Tabelle A.4: Technische Daten des Shimadzu 160A UV-VIS-NIR Spektrophotometers

Wellenlängenbereich [nm]	200 -1100
Genauigkeit	$\pm 0,5 \%$
Küvettschichtdicke [cm]	1

Anhang B

Bilder

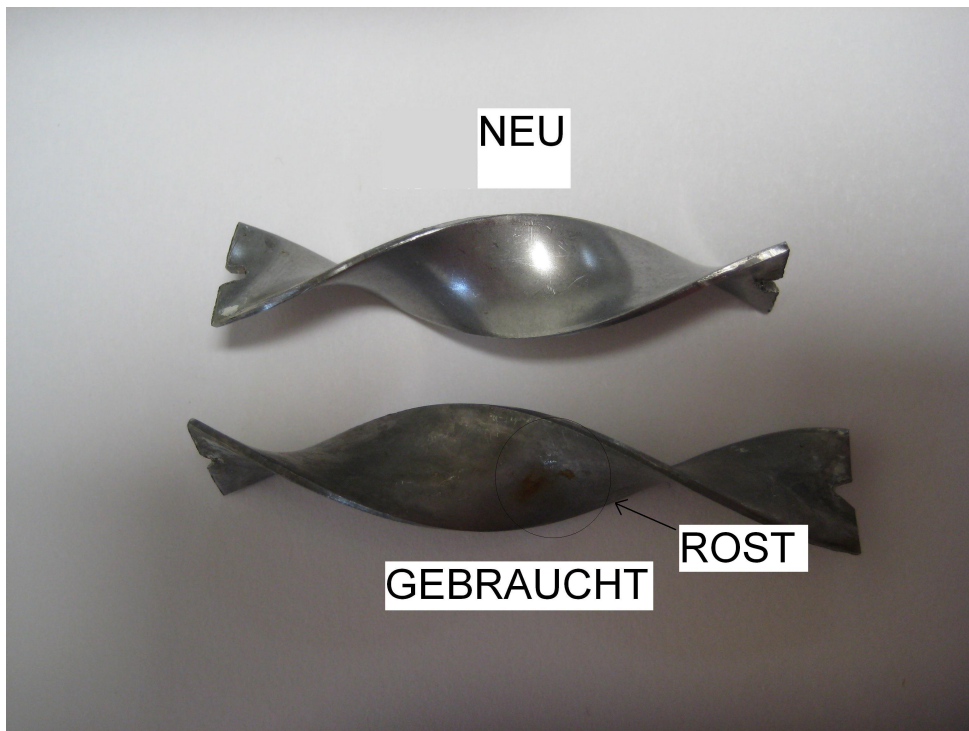


Abbildung B.1: Vergleich von zwei Kenics Mischelementen: neu und gebraucht

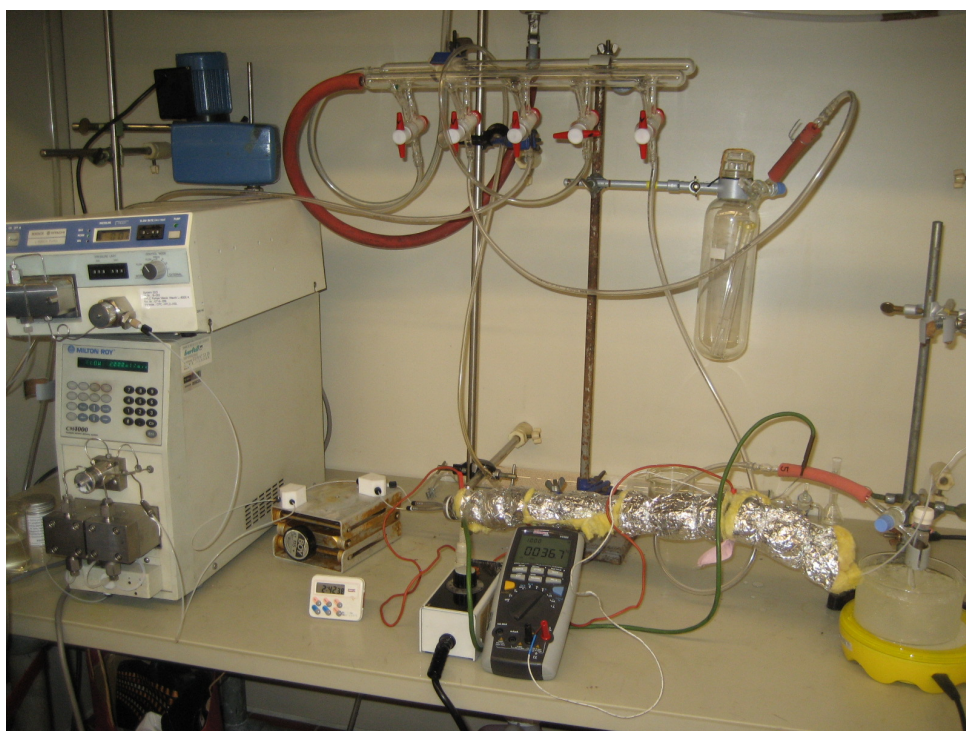


Abbildung B.2: Aufbau der Anlage für die anionische ROP im Rohrreaktor

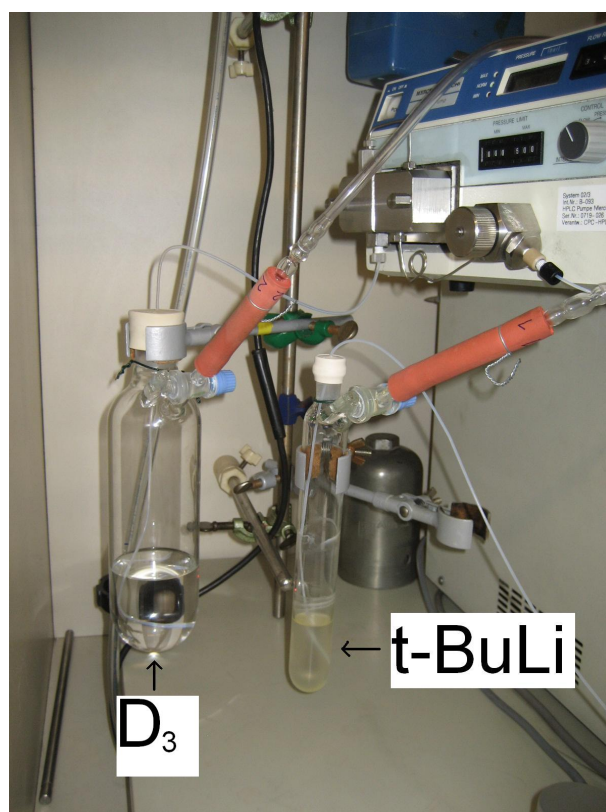


Abbildung B.3: Lösungsmittelreservoirs für die *t*-BuLi und D₃ Lösung

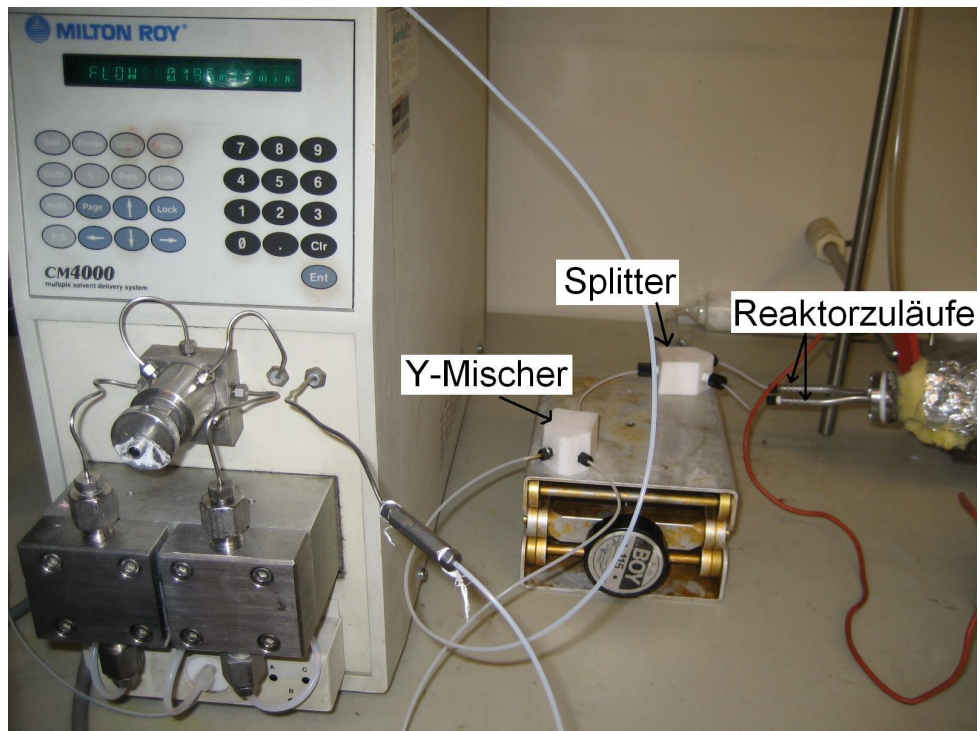


Abbildung B.4: Y-Mischer vor dem Reaktoreingang

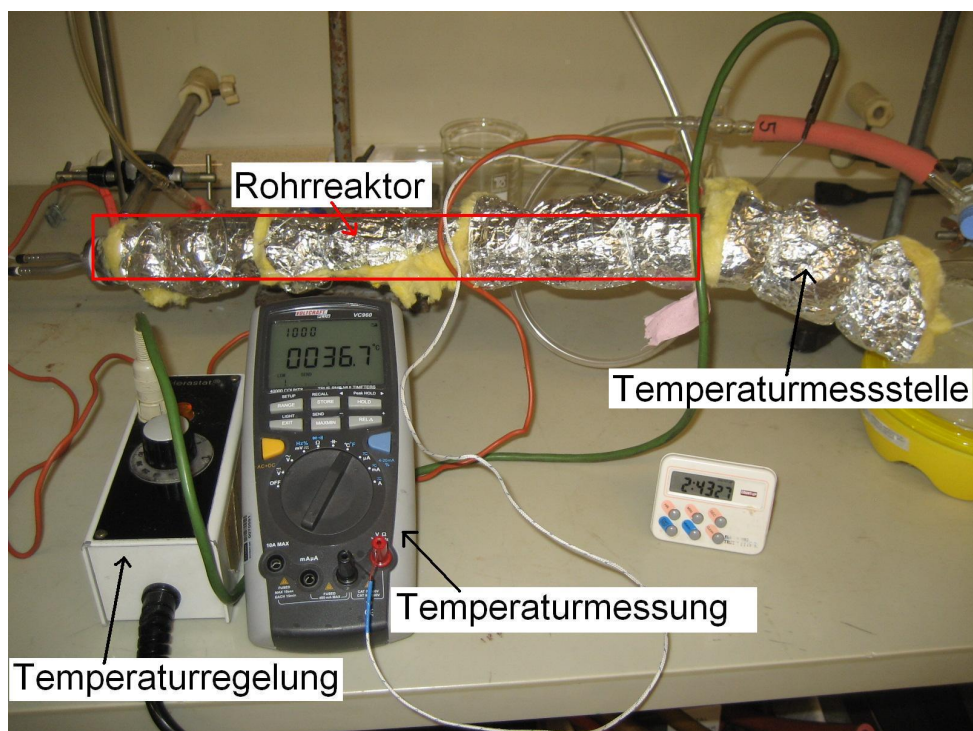


Abbildung B.5: Rohrreaktor mit Heizeinrichtung und Temperaturmessstelle

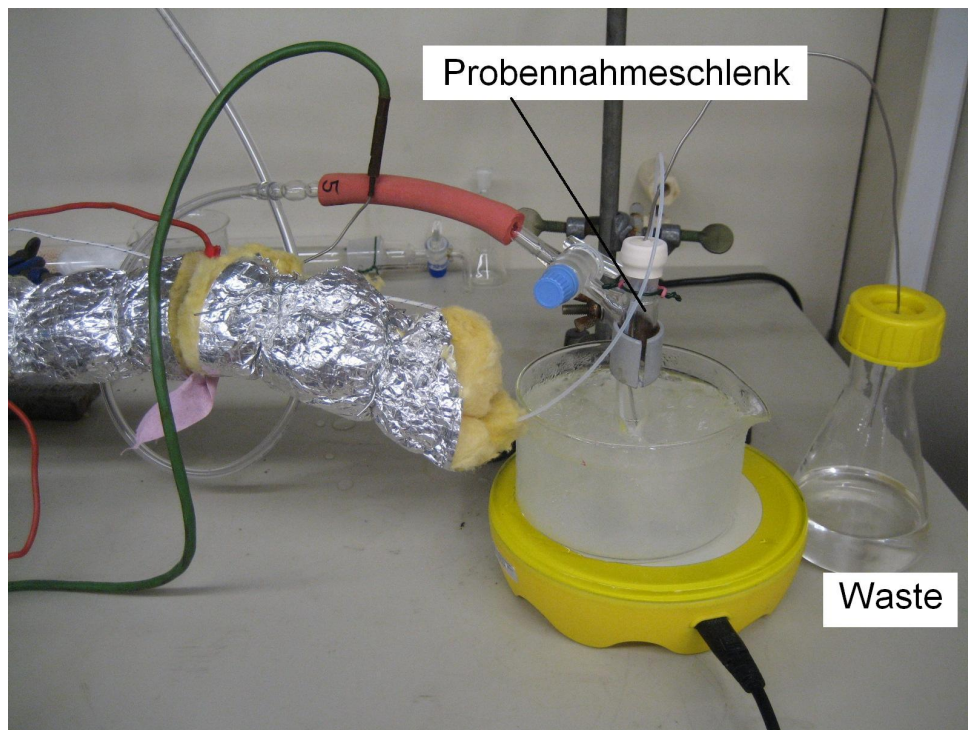


Abbildung B.6: Probennahmestelle