

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	SUMMARY.....	3
3	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	5
3.1	Kalorimetrie - Stand der Technik	6
4	SICHERHEIT INDUSTRIELLER POLYMERISATIONEN	13
4.1	Die Wärmeexplosionstheorie	16
4.2	Anwendung der Technischen Richtlinien zur Anlagensicherheit (TRAS 410)	20
4.3	Wärmeabfuhr und Scale-up Aspekte chemischer Prozesse	22
5	RADIKALISCHE POLYMERISATIONEN	29
5.1	Mechanismus radikalischer Polymerisationen	30
5.2	Autoinitiierung durch Anregung von Monomeren	34
5.3	Reagenzien für die Inhibierung der Autoinitiierung	36
5.4	Einfluss von Sauerstoff bei radikalischen Polymerisationen	37
5.5	Kinetik radikalischer Polymerisationen	38
5.6	Copolymerisationen	40
5.6.1	<i>Das Terminal Modell</i>	42
5.6.2	<i>Das Penultimate Modell</i>	44
5.7	Reaktionsphasen von Polymerisationsreaktionen.....	46
5.8	Die radikalische Emulsionspolymerisation	47
5.9	Polymeranalytik im Reaktionsverlauf.....	51
5.10	Spezielle Eigenschaften von Polymeren	51
5.11	Technische Durchführung radikalischer Polymerisationen	52
6	REAKTIONSKALORIMETRIE ALS QUANTITATIVE METHODE	55
6.1	Entwicklung der Reaktionskalorimetrie.....	55
6.2	Grundlagen der Reaktionskalorimetrie	57
6.3	Wärmebilanz von Reaktionskalorimetern.....	58
6.4	Betriebsarten von Reaktionskalorimetern	60
6.4.1	<i>Die adiabatische Betriebsart</i>	62
6.4.2	<i>Die isotherme Betriebsart</i>	63
6.4.3	<i>Die isoperibole Betriebsart</i>	65
6.4.4	<i>Schwingungskalorimetrie</i>	67

7	MESS- UND REGELTECHNIK	67
7.1	Funktionsweise von Thermoelementen	68
7.2	Funktionsweise von Widerstandsthermometern	70
7.3	Generelle Aspekte bei der Verwendung von Thermofühlern	72
7.4	Durchflusssensoren als Datenquelle	73
7.5	Digitalisierung von Sensordaten	74
7.6	Regeltechnik	76
7.6.1	<i>Die PID-Regelung</i>	78
7.6.2	<i>Die Fuzzylogic-Regelung</i>	82
8	DIE FOURIERTRANSFORMATION	87
8.1	Anwendung der FOURIERtransformation zur Signalfilterung	87
8.2	Anwendung der FOURIERtransformation zur Signalkorrelation	89
8.3	Anwendung der FOURIERtransformation zur Verweilzeitanalyse	90
9	EXPERIMENTELLER TEIL	95
9.1	Das Mettler Toledo RC1e TM	95
9.2	Aufbau und Funktion des RC1e TM	95
9.3	Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten des RC1e TM	98
9.4	Geräteparameter des RC1e TM	100
9.5	Das ChemiSens CPA102	106
9.6	Aufbau des ChemiSens CPA102	107
9.7	Aufzeichnung und Auswertung des Messwerte des ChemiSens CPA102	109
9.8	Aufbau und Funktion des isoperibolen Hochschulkalorimeters CalWin	113
9.8.1	<i>Erweiterung des Mantelkreislaufes des CalWin für die Kreuzkorrelation ..</i>	115
9.8.2	<i>Erprobung des erweiterten Mantelkreislaufes</i>	118
9.8.3	<i>Auswertung isoperiboler Messungen</i>	128
9.8.4	<i>Geräteparameter des CalWin</i>	133
9.9	Erprobung eines Doppelmantelreaktors als Reaktionskalorimeter	135
9.9.1	<i>Praktischer Aufbau des Doppelmantelkalorimeters</i>	135
9.9.2	<i>Steuerung des Doppelmantelkalorimeters</i>	139
9.9.3	<i>Auswertung der isoperibolen Messungen</i>	141
9.9.4	<i>Geräteparameter des Doppelmantelkalorimeters</i>	143
9.10	Modellreaktionen für den Vergleich von Reaktionskalorimetern	147
9.10.1	<i>Allgemeine Arbeitsvorschrift für kalorimetrische Messungen</i>	147
9.10.2	<i>Testreaktion zur absoluten Kalibrierung und Validierung</i>	149
9.10.3	<i>Polymerisation mit deutlicher Viskoitätszunahme</i>	151
9.10.4	<i>Schnelle Polymerisation mit dynamischem Wärmestrom</i>	154
9.10.5	<i>Vergleichsreaktion für Wärmestromintegrale</i>	156
9.10.6	<i>Reaktionen mit Inhibierung durch Sauerstoff</i>	159

10	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	163
10.1	Kreuzkorrelation mittels induzierter Schwingungen	163
10.2	Sensitivitätsanalyse mittels Kaliumchlorid	165
10.3	Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat	166
10.4	Dynamische Styrolpolymerisation in Emulsion	169
10.5	Essigsäureanhydrid-Hydrolyse	172
10.6	Generierung kalorimetrischer Daten mittels eines Standardreaktors	175
10.7	Auswirkungen von Messfehlern auf das kalorimetrische Ergebnis	177
11	ANHANG	183
11.1	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	183
11.2	Geräteverzeichnis.....	188
11.2.1	<i>Dosierungen und Einwaagen</i>	188
11.2.2	<i>Restmonomeranalytik</i>	188
11.2.3	<i>Kalorimeter RC1eTM</i>	188
11.2.4	<i>Kalorimeter Chemisens</i>	188
11.2.5	<i>Kalorimeter CalWin</i>	188
11.2.6	<i>Doppelmantel-Kalorimeter</i>	189
11.3	Verwendete Software	189
11.4	Stoffverzeichnis	190
11.5	Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.....	196
11.6	LabVIEW-Programm CalWin 2010	227
11.7	Labview-Programm Rasimeter.....	246
11.8	Mathematica-Programm für die Auswertung des CalWin	248
11.9	Wissenschaftlicher Werdegang	278
11.10	Literaturverzeichnis	279