

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>SUMMARY .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>5</b>
3.1	Kalorimetrie - Stand der Technik .....	6
<b>4</b>	<b>SICHERHEIT INDUSTRIELLER POLYMERISATIONEN .....</b>	<b>13</b>
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
<b>5</b>	<b>RADIKALISCHE POLYMERISATIONEN .....</b>	<b>29</b>
5.1	Mechanismus radikalischer Polymerisationen .....	30
5.2	Autoinitiiierung durch Anregung von Monomeren .....	34
5.3	Reagenzien für die Inhibierung der Autoinitiiierung .....	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
<b>6</b>	<b>REAKTIONSKALORIMETRIE ALS QUANTITATIVE METHODE .....</b>	<b>55</b>
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

<b>7</b>	<b>MESS- UND REGELTECHNIK .....</b>	<b>67</b>
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	Die PID-Regelung.....	78
7.6.2	Die Fuzzylogic-Regelung.....	82
<b>8</b>	<b>DIE FOURIERTRANSFORMATION .....</b>	<b>87</b>
8.1	Anwendung der FOURIERtransformation zur Signalfilterung .....	87
8.2	Anwendung der FOURIERtransformation zur Signalkorrelation.....	89
8.3	Anwendung der FOURIERtransformation zur Verweilzeitanalyse.....	90
<b>9</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>95</b>
9.1	Das Mettler Toledo RC1e™ .....	95
9.2	Aufbau und Funktion des RC1e™ .....	95
9.3	Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten des RC1e™ .....	98
9.4	Geräteparameter des RC1e™ .....	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	Erweiterung des Mantelkreislaufes des CalWin für die Kreuzkorrelation ...	115
9.8.2	Erprobung des erweiterten Mantelkreislaufes.....	118
9.8.3	Auswertung isoperiboler Messungen .....	128
9.8.4	Geräteparameter des CalWin .....	133
9.9	Erprobung eines Doppelmantelreaktors als Reaktionskalorimeter .....	135
9.9.1	Praktischer Aufbau des Doppelmantelkalorimeters .....	135
9.9.2	Steuerung des Doppelmantelkalorimeters.....	139
9.9.3	Auswertung der isoperibolen Messungen.....	141
9.9.4	Geräteparameter des Doppelmantelkalorimeters.....	143
9.10	Modellreaktionen für den Vergleich von Reaktionskalorimetern .....	147
9.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für kalorimetrische Messungen.....	147
9.10.2	Testreaktion zur absoluten Kalibrierung und Validierung.....	149
9.10.3	Polymerisation mit deutlicher Viskositätszunahme .....	151
9.10.4	Schnelle Polymerisation mit dynamischem Wärmestrom.....	154
9.10.5	Vergleichsreaktion für Wärmestromintegrale .....	156
9.10.6	Reaktionen mit Inhibierung durch Sauerstoff .....	159

<b>10</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>163</b>
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
<b>11</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>183</b>
11.1	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....	183
11.2	Geräteverzeichnis .....	188
11.2.1	<i>Dosierungen und Einwaagen .....</i>	<i>188</i>
11.2.2	<i>Restmonomeranalytik.....</i>	<i>188</i>
11.2.3	<i>Kalorimeter RC1e<sup>TM</sup> .....</i>	<i>188</i>
11.2.4	<i>Kalorimeter Chemisens.....</i>	<i>188</i>
11.2.5	<i>Kalorimeter CalWin.....</i>	<i>188</i>
11.2.6	<i>Doppelmantel-Kalorimeter .....</i>	<i>189</i>
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