

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie



Polymet Jena e.V., Jena



Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, Jena



ABSCHLUSSBERICHT



DBU-Forschungscluster

Novel Process Windows

Forschungsprojekt: „Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik“,
gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
DBU-Fördernummer: AZ 25671-31



Projektkoordinator: Dr. D. Kralisch
Ansprechpartner: Dr. D. Kralisch, Dipl.-Chem. Ch. Kompter, Dipl.-Chem. D. Ziegenbalg,
Dr. Sabine Kressirer (ITUC)
Prof. D. Klemm (Polymet e.V.)
Prof. E. Klemm (Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG)

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25671-31	Referat	Fördersumme	252.718 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik

Stichworte NPW, Mikroverfahrenstechnik, effiziente Prozessführung, organische Halbleiter

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre 5 Monate	01.01.2008	31.05.2011	

Zwischenberichte jährlich

Bewilligungsempfänger	Friedrich-Schiller-Universität Jena Institut für Technische Chemie und Umweltchemie Lessingstr. 12 07743 Jena	Tel	03641/948457
		Fax	03641/948402
		Projektleitung Dr. Dana Kralisch	

Bearbeiter

Kooperationspartner POLYMET e.V., Jena
Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, Jena

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Verbundvorhabens war es, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik zur Intensivierung der Herstellung organischer Halbleitermaterialien aufzuzeigen, die für Anwendungen in den Bereichen der Polymersolarzellen- und OLED-Fertigung geeignet sind. Hiermit sollte insbesondere ein Beitrag zur Verbesserung der ökologischen Seite ihrer Herstellung geleistet werden.

Aktuell befinden sich polymere organische Halbleiter jedoch noch im Forschungsstadium, wo sie unter hohem Aufwand in Synthese und Aufarbeitung im Batch-Verfahren hergestellt werden. Zum einen ist die lebende anionische Polymerisation zum Aufbau derartiger Verbindungen aufgrund ihrer starken Exothermie unter Batch-Bedingungen nur bedingt steuerbar, zum anderen erfolgt der Einbau unterschiedlicher Monomere nur unkontrolliert. Somit werden nach erfolgter Synthese aufwändige Reinigungsschritte notwendig. Mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik sollte im Projekt ein effizienter Syntheseweg gefunden werden, der den Aufbau maßgeschneiderter *Rod/Coil*-Copolymere nach dem Baukastenprinzip erlaubt. Durch die gezielte Steuerung des Reaktionsverlaufes sollte zudem eine sehr enge Molmassenverteilung erreicht werden, so dass sich der Aufarbeitungsaufwand deutlich verringert.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektvorhabens wurde eine modulare Versuchsanlage konzipiert und erprobt, die in der ersten Stufe die Darstellung flexibler *Coils* durch lebende anionische Polymerisation von Styren zu Oligomeren definierter Kettenlänge und deren Blockierung am Kettenende erlaubt und, darauf aufbauend, in der zweiten Stufe die gezielte Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren ermöglicht. Die entwickelte Anlage wurde durch das beteiligte KMU hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit in der Produktentwicklung und bedarfsgerechten Produktion organischer Halbleitermaterialien getestet.

Die F&E-Arbeiten wurden zudem durch eine ökologische Bewertung begleitet, die eine objektive Beurteilung der erzielten Ergebnisse in Hinblick auf die Umweltfreundlichkeit des entwickelten Syntheseweges ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion (Stand: 31.05.11)

Zu Beginn der Arbeiten wurde zunächst die Homopolymerisation von Styrol als Modellreaktion für eine lebende anionische Polymerisation unter Variation der Agenzienvorbehandlung, der Eduktverhältnisse, der Eduktkonzentration und der Blockierungsagenzien untersucht. Darauf aufbauend wurde die Modellreaktion in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor überführt. Um höchste Mischeffizienzen und somit eine sehr enge Molmassenverteilung zu erreichen, wurden verschiedene Mikromischer sowohl experimentell als auch mittels CFD Kalkulationen hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in der gewählten Modellsynthese untersucht. Hierbei haben Mikromischer, die nach dem „Split-and-Recombine“-Prinzip arbeiten, besonders vorteilhaft abgeschnitten. Sie weisen eine sehr hohe Mischeffizienz auf und neigen nicht zu Verstopfungen.

Vergleichende Untersuchungen zu den ökologischen Auswirkungen verschiedener Verfahrensalternativen haben gezeigt, dass die Lösungsmittelwahl zwingend so gestaltet werden sollte, dass eine einfache destillative Abtrennung und ein Wiedereinsatz erfolgen können. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor, die u.a. ein Arbeiten bei Raumtemperatur sowie in höher konzentrierten Lösungen erlaubt, zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber der mit Trockeneis (bzw. über ein kryogenes System) gekühlten Batchsynthese führen kann. Diese liegen beispielsweise für das resultierende Treibhauspotenzial bei ca. 50 %.

Parallel zu diesen Arbeiten wurden chromophore Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, um zunächst eine Substanzbibliothek an organischen Halbleitermaterialien zu schaffen. Diese wurden dann mittels der konzipierten, mikroreaktionstechnischen Versuchsanlage gezielt in das Polymer-Grundgerüst eingebaut. Mit Hilfe umfassender Tests unter Einbeziehung der Initiatoren Butyllithium und Naphthalin-Na, verschiedener Initiator-Monomer-Verhältnisse und Temperaturen konnte deutlich die Vorteilhaftigkeit und die vereinfachte Syntheseführung zur Darstellung von Triblock-Copolymeren mit Oligophenylenvinylensowie Thienopyrazin-Strukturen demonstriert werden, die sich aus der mikroverfahrenstechnischen Prozessführung im Vergleich zum herkömmlichen Batch-Prozess ergeben. Die erhaltenen polymeren Halbleiter wiesen typischerweise einen Polydispersionsindex von < 1,2 auf.

Darüber hinaus wurde ein optimiertes Design für den verwendeten Raupenmischer entworfen, das verstärkt transversaler Advektion durch stärkere Krümmungen induziert. Dieses Mischer-Design wird derzeit gemeinsam mit Partnern getestet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Microreactors as suitable tools to synthesize rod-coil block copolymers through anionic polymerization*; ProcessNet; 2011, Berlin
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Improving synthesis of rod-coil block-copolymers through anionic polymerization applying microreaction technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*; 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering; 2010, Hamburg
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Rod-coil Block Copolymers Synthesized through Anionic Polymerization using Microreaction Technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*, Polymers in Biomedicine and Electronics, Biannual Meeting of the GDCh-Division of "Macromolecular Chemistry" and Polyday 2010; Berlin-Dahlem
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Enhancing synthesis of block-copolymers through anionic polymerization using microreaction technology*, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, 2010, Prag
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Reaktionstechnische Charakterisierung von Mikromischern mittels CFD*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010; Würzburg
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Evaluierung von Mikromischern für die anionische Polymerisation mittels CFD*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1307 - 1308
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Effiziente Synthese organischer Halbleitermaterialien durch Mikroverfahrenstechnik*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1323
- Huebschmann, S., Kralisch, D., Hessel, V., Krtschil, U., Kompter, C.; *Environmentally Benign Microreaction Process Design by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment*, Chem. Eng. Technol., 2009, 11, 1757–1765

Fazit

Die Arbeiten wurden in dem dafür eingeplanten zeitlichen Rahmen durchgeführt. Mit den erzielten, positiven Ergebnissen konnten die gesteckten Projektziele erreicht werden.

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis:	IV
Tabellenverzeichnis:	VII
Abkürzungsverzeichnis:	IX
Zusammenfassung	1
Einführung.....	1
Zusammenfassung der wichtigsten Arbeitspakete und der resultierenden Projektergebnisse	3
Bisherige Veröffentlichungen im Rahmen des Verbundprojektes	5
AP 1 Vorarbeiten zur Charakterisierung der lebenden anionischen Polymerisation unter Batch-Bedingungen	7
AP 1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen.....	10
AP 1.2 Vorbehandlung der Edukte und Lösungsmittel	11
Entstabilisierung von Styrol	11
Reinigung der Lösungsmittel	11
Herstellung der Initiatorlösung.....	13
Gilman Doppeltitration	14
AP 1.3 Allgemeine Arbeitsmethode und apparativer Aufbau für den Batchbetrieb.....	15
Isolierung der Polymerproben	16
AP 1.4 Aufbau einer geeigneten Analytik.....	17
Gelpermeationschromatographie	17
Elementaranalyse.....	18
MALDI-ToF MS.....	18
AP 1.5 Ergebnisse der Synthesen im Batch-Betrieb.....	19
Umfällen des Polymers.....	21
AP 2 Planung und Aufbau der Versuchsanlage	23
AP 2.1 Auswahl und Aufbau eines geeigneten Mikroreaktorsystems	25
AP 2.2 Auswahl der Mikromischer	29

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25671-31	Referat	Fördersumme	252.718 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik

Stichworte NPW, Mikroverfahrenstechnik, effiziente Prozessführung, organische Halbleiter

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre 5 Monate	01.01.2008	31.05.2011	

Zwischenberichte jährlich

Bewilligungsempfänger	Friedrich-Schiller-Universität Jena Institut für Technische Chemie und Umweltchemie Lessingstr. 12 07743 Jena	Tel	03641/948457
		Fax	03641/948402
		Projektleitung	Dr. Dana Kralisch

Bearbeiter

Kooperationspartner POLYMET e.V., Jena
Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, Jena

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Verbundvorhabens war es, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik zur Intensivierung der Herstellung organischer Halbleitermaterialien aufzuzeigen, die für Anwendungen in den Bereichen der Polymersolarzellen- und OLED-Fertigung geeignet sind. Hiermit sollte insbesondere ein Beitrag zur Verbesserung der ökologischen Seite ihrer Herstellung geleistet werden.

Aktuell befinden sich polymere organische Halbleiter jedoch noch im Forschungsstadium, wo sie unter hohem Aufwand in Synthese und Aufarbeitung im Batch-Verfahren hergestellt werden. Zum einen ist die lebende anionische Polymerisation zum Aufbau derartiger Verbindungen aufgrund ihrer starken Exothermie unter Batch-Bedingungen nur bedingt steuerbar, zum anderen erfolgt der Einbau unterschiedlicher Monomere nur unkontrolliert. Somit werden nach erfolgter Synthese aufwändige Reinigungsschritte notwendig. Mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik sollte im Projekt ein effizienter Syntheseweg gefunden werden, der den Aufbau maßgeschneiderter *Rod/Coil*-Copolymere nach dem Baukastenprinzip erlaubt. Durch die gezielte Steuerung des Reaktionsverlaufes sollte zudem eine sehr enge Molmassenverteilung erreicht werden, so dass sich der Aufarbeitungsaufwand deutlich verringert.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektvorhabens wurde eine modulare Versuchsanlage konzipiert und erprobt, die in der ersten Stufe die Darstellung flexibler *Coils* durch lebende anionische Polymerisation von Styren zu Oligomeren definierter Kettenlänge und deren Blockierung am Kettenende erlaubt und, darauf aufbauend, in der zweiten Stufe die gezielte Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren ermöglicht. Die entwickelte Anlage wurde durch das beteiligte KMU hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit in der Produktentwicklung und bedarfsgerechten Produktion organischer Halbleitermaterialien getestet.

Die F&E-Arbeiten wurden zudem durch eine ökologische Bewertung begleitet, die eine objektive Beurteilung der erzielten Ergebnisse in Hinblick auf die Umweltfreundlichkeit des entwickelten Syntheseweges ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion (Stand: 31.05.11)

Zu Beginn der Arbeiten wurde zunächst die Homopolymerisation von Styrol als Modellreaktion für eine lebende anionische Polymerisation unter Variation der Agenzienvorbehandlung, der Eduktverhältnisse, der Eduktkonzentration und der Blockierungsagenzien untersucht. Darauf aufbauend wurde die Modellreaktion in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor überführt. Um höchste Mischeffizienzen und somit eine sehr enge Molmassenverteilung zu erreichen, wurden verschiedene Mikromischer sowohl experimentell als auch mittels CFD Kalkulationen hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in der gewählten Modellsynthese untersucht. Hierbei haben Mikromischer, die nach dem „Split-and-Recombine“-Prinzip arbeiten, besonders vorteilhaft abgeschnitten. Sie weisen eine sehr hohe Mischeffizienz auf und neigen nicht zu Verstopfungen.

Vergleichende Untersuchungen zu den ökologischen Auswirkungen verschiedener Verfahrensalternativen haben gezeigt, dass die Lösungsmittelwahl zwingend so gestaltet werden sollte, dass eine einfache destillative Abtrennung und ein Wiedereinsatz erfolgen können. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor, die u.a. ein Arbeiten bei Raumtemperatur sowie in höher konzentrierten Lösungen erlaubt, zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber der mit Trockeneis (bzw. über ein kryogenes System) gekühlten Batchsynthese führen kann. Diese liegen beispielsweise für das resultierende Treibhauspotenzial bei ca. 50 %.

Parallel zu diesen Arbeiten wurden chromophore Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, um zunächst eine Substanzbibliothek an organischen Halbleitermaterialien zu schaffen. Diese wurden dann mittels der konzipierten, mikroreaktionstechnischen Versuchsanlage gezielt in das Polymer-Grundgerüst eingebaut. Mit Hilfe umfassender Tests unter Einbeziehung der Initiatoren Butyllithium und Naphthalin-Na, verschiedener Initiator-Monomer-Verhältnisse und Temperaturen konnte deutlich die Vorteilhaftigkeit und die vereinfachte Syntheseführung zur Darstellung von Triblock-Copolymeren mit Oligophenylenvinylensowie Thienopyrazin-Strukturen demonstriert werden, die sich aus der mikroverfahrenstechnischen Prozessführung im Vergleich zum herkömmlichen Batch-Prozess ergeben. Die erhaltenen polymeren Halbleiter wiesen typischerweise einen Polydispersionsindex von < 1,2 auf.

Darüber hinaus wurde ein optimiertes Design für den verwendeten Raupenmischer entworfen, das verstärkt transversaler Advektion durch stärkere Krümmungen induziert. Dieses Mischer-Design wird derzeit gemeinsam mit Partnern getestet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Microreactors as suitable tools to synthesize rod-coil block copolymers through anionic polymerization*; ProcessNet; 2011, Berlin
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Improving synthesis of rod-coil block copolymers through anionic polymerization applying microreaction technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*; 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering; 2010, Hamburg
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Rod-coil Block Copolymers Synthesized through Anionic Polymerization using Microreaction Technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*, Polymers in Biomedicine and Electronics, Biannual Meeting of the GDCh-Division of "Macromolecular Chemistry" and Polyday 2010; Berlin-Dahlem
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Enhancing synthesis of block-copolymers through anionic polymerization using microreaction technology*, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, 2010, Prag
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Reaktionstechnische Charakterisierung von Mikromischern mittels CFD*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010; Würzburg
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Evaluierung von Mikromischern für die anionische Polymerisation mittels CFD*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1307 - 1308
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Effiziente Synthese organischer Halbleitermaterialien durch Mikroverfahrenstechnik*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1323
- Huebschmann, S., Kralisch, D., Hessel, V., Krtschil, U., Kompter, C.; *Environmentally Benign Microreaction Process Design by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment*, Chem. Eng. Technol., 2009, 11, 1757–1765

Fazit

Die Arbeiten wurden in dem dafür eingeplanten zeitlichen Rahmen durchgeführt. Mit den erzielten, positiven Ergebnissen konnten die gesteckten Projektziele erreicht werden.

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25671-31	Referat	Fördersumme	252.718 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik

Stichworte NPW, Mikroverfahrenstechnik, effiziente Prozessführung, organische Halbleiter

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre 5 Monate	01.01.2008	31.05.2011	

Zwischenberichte jährlich

Bewilligungsempfänger	Friedrich-Schiller-Universität Jena	Tel	03641/948457
	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie	Fax	03641/948402
	Lessingstr. 12	Projektleitung	

07743 Jena

Dr. Dana Kralisch

Bearbeiter

Kooperationspartner POLYMET e.V., Jena
Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, Jena

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Verbundvorhabens war es, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik zur Intensivierung der Herstellung organischer Halbleitermaterialien aufzuzeigen, die für Anwendungen in den Bereichen der Polymersolarzellen- und OLED-Fertigung geeignet sind. Hiermit sollte insbesondere ein Beitrag zur Verbesserung der ökologischen Seite ihrer Herstellung geleistet werden.

Aktuell befinden sich polymere organische Halbleiter jedoch noch im Forschungsstadium, wo sie unter hohem Aufwand in Synthese und Aufarbeitung im Batch-Verfahren hergestellt werden. Zum einen ist die lebende anionische Polymerisation zum Aufbau derartiger Verbindungen aufgrund ihrer starken Exothermie unter Batch-Bedingungen nur bedingt steuerbar, zum anderen erfolgt der Einbau unterschiedlicher Monomere nur unkontrolliert. Somit werden nach erfolgter Synthese aufwändige Reinigungsschritte notwendig. Mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik sollte im Projekt ein effizienter Syntheseweg gefunden werden, der den Aufbau maßgeschneiderter *Rod/Coil*-Copolymere nach dem Baukastenprinzip erlaubt. Durch die gezielte Steuerung des Reaktionsverlaufes sollte zudem eine sehr enge Molmassenverteilung erreicht werden, so dass sich der Aufarbeitungsaufwand deutlich verringert.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektvorhabens wurde eine modulare Versuchsanlage konzipiert und erprobt, die in der ersten Stufe die Darstellung flexibler *Coils* durch lebende anionische Polymerisation von Styren zu Oligomeren definierter Kettenlänge und deren Blockierung am Kettenende erlaubt und, darauf aufbauend, in der zweiten Stufe die gezielte Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren ermöglicht. Die entwickelte Anlage wurde durch das beteiligte KMU hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit in der Produktentwicklung und bedarfsgerechten Produktion organischer Halbleitermaterialien getestet.

Die F&E-Arbeiten wurden zudem durch eine ökologische Bewertung begleitet, die eine objektive Beurteilung der erzielten Ergebnisse in Hinblick auf die Umweltfreundlichkeit des entwickelten Syntheseweges ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion (Stand: 31.05.11)

Zu Beginn der Arbeiten wurde zunächst die Homopolymerisation von Styrol als Modellreaktion für eine lebende anionische Polymerisation unter Variation der Agenzienvorbehandlung, der Eduktverhältnisse, der Eduktkonzentration und der Blockierungsagenzien untersucht. Darauf aufbauend wurde die Modellreaktion in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor überführt. Um höchste Mischeffizienzen und somit eine sehr enge Molmassenverteilung zu erreichen, wurden verschiedene Mikromischer sowohl experimentell als auch mittels CFD Kalkulationen hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in der gewählten Modellsynthese untersucht. Hierbei haben Mikromischer, die nach dem „Split-and-Recombine“-Prinzip arbeiten, besonders vorteilhaft abgeschnitten. Sie weisen eine sehr hohe Mischeffizienz auf und neigen nicht zu Verstopfungen.

Vergleichende Untersuchungen zu den ökologischen Auswirkungen verschiedener Verfahrensalternativen haben gezeigt, dass die Lösungsmittelwahl zwingend so gestaltet werden sollte, dass eine einfache destillative Abtrennung und ein Wiedereinsatz erfolgen können. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor, die u.a. ein Arbeiten bei Raumtemperatur sowie in höher konzentrierten Lösungen erlaubt, zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber der mit Trockeneis (bzw. über ein kryogenes System) gekühlten Batchsynthese führen kann. Diese liegen beispielsweise für das resultierende Treibhauspotenzial bei ca. 50 %.

Parallel zu diesen Arbeiten wurden chromophore Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, um zunächst eine Substanzbibliothek an organischen Halbleitermaterialien zu schaffen. Diese wurden dann mittels der konzipierten, mikroreaktionstechnischen Versuchsanlage gezielt in das Polymer-Grundgerüst eingebaut. Mit Hilfe umfassender Tests unter Einbeziehung der Initiatoren Butyllithium und Naphthalin-Na, verschiedener Initiator-Monomer-Verhältnisse und Temperaturen konnte deutlich die Vorteilhaftigkeit und die vereinfachte Syntheseführung zur Darstellung von Triblock-Copolymeren mit Oligophenylenvinylensowie Thienopyrazin-Strukturen demonstriert werden, die sich aus der mikroverfahrenstechnischen Prozessführung im Vergleich zum herkömmlichen Batch-Prozess ergeben. Die erhaltenen polymeren Halbleiter wiesen typischerweise einen Polydispersionsindex von < 1,2 auf.

Darüber hinaus wurde ein optimiertes Design für den verwendeten Raupenmischer entworfen, das verstärkt transversaler Advektion durch stärkere Krümmungen induziert. Dieses Mischer-Design wird derzeit gemeinsam mit Partnern getestet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Microreactors as suitable tools to synthesize rod-coil block copolymers through anionic polymerization*; ProcessNet; 2011, Berlin
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Improving synthesis of rod-coil block-copolymers through anionic polymerization applying microreaction technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*; 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering; 2010, Hamburg
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Rod-coil Block Copolymers Synthesized through Anionic Polymerization using Microreaction Technology*, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant*, Polymers in Biomedicine and Electronics, Biannual Meeting of the GDCh-Division of "Macromolecular Chemistry" and Polyday 2010; Berlin-Dahlem
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Enhancing synthesis of block-copolymers through anionic polymerization using microreaction technology*, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, 2010, Prag
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Reaktionstechnische Charakterisierung von Mikromischern mittels CFD*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010; Würzburg
- Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; *Evaluierung von Mikromischern für die anionische Polymerisation mittels CFD*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1307 - 1308
- Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; *Effiziente Synthese organischer Halbleitermaterialien durch Mikroverfahrenstechnik*, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1323
- Huebschmann, S., Kralisch, D., Hessel, V., Krtschil, U., Kompter, C.; *Environmentally Benign Microreaction Process Design by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment*, Chem. Eng. Technol., 2009, 11, 1757–1765

Fazit

Die Arbeiten wurden in dem dafür eingeplanten zeitlichen Rahmen durchgeführt. Mit den erzielten, positiven Ergebnissen konnten die gesteckten Projektziele erreicht werden.

Interdigitalmischer SSIMM.....	29
Schikanenmischer MSLT.....	31
Stegmischer V-Typ ST 3-1.....	32
Raupenmischer CPMM-R300/12.....	33
AP 2.3 Strömungsmechanische Untersuchungen Mischprozesse für die anionische Polymerisation.....	34
Untersuchte Mikromischer.....	34
Methodik der durchgeführten CFD-Berechnungen.....	37
Strömungsverhältnisse.....	38
Mischgeschwindigkeit.....	41
Praktische Eignung der Mischer.....	43
AP 2.4 Ökologische Bewertung.....	45
Ziel und Untersuchungsrahmen.....	46
Sachbilanz.....	47
Wirkungsabschätzung.....	50
Auswertung.....	54
AP 2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Betrieb im Mikrostrukturreaktor.....	57
AP 3 Testung der Versuchsanlage.....	59
AP 3.1 Ergebnisse der Synthesen im Interdigital-mischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Inlay..	59
AP 3.2 Ergebnisse der Synthesen im Interdigital-mischer SSIMM mit Edelstahl-Inlay.....	63
AP 3.3 Ergebnisse der Synthesen im Schikanenmischer.....	67
AP 3.4 Ergebnisse der Synthesen im Stegmischer.....	72
AP 3.5 Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer.....	76
AP 3.6 Temperaturabhängigkeit der Polymerisation.....	78
AP 4 Umsetzung der lebenden anionischen Polymerisation im Mikrostrukturreaktor.....	81
AP 4.1 Oligomerisierung von Styrol und anschließende Blockierung mit 2,5-Bis(octyloxy)-Terephthalaldehyd.....	82
AP 4.2 Ergebnisse der Synthesen im Stegmischer.....	83
AP 4.3 Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer.....	85
AP 5 Darstellung von <i>Rod/Coil</i> -Copolymeren.....	89

AP 5.1 Bereitstellung der Chromphore durch Jenpolymer Materials	90
Zusammenfassung	90
Einleitung	90
Hauptteil - Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte	91
Diskussion der Ergebnisse	92
Fazit	92
Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens und der Technik (Umfang der zusätzlichen Umweltentlastung)	92
AP 5.2 Zuarbeit von Polymet Jena e.V.	98
AP 5.3 Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von <i>Rod/Coil</i> -Copolymeren im Mikrostrukturreaktor	103
AP 5.4 Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen	105
AP 5.5 Erweiterung der Untersuchungen auf andere Chromophore	107
Zusätzliche Arbeiten	111
Natriumnaphthalid als Initiator	111
Herstellung der Natriumnaphthalid-Lösung	111
Ergebnisse der Batchsynthesen	112
Ergebnisse der Synthesen im Mikroreaktor	112
Optimierung des Raupenmischers	115
Ergebnisse	118
Zusammenfassung und Ausblick	123
Gemeinsamer Ausblick der Projektpartner	124
Literaturverzeichnis	127

ABBILDUNGSVERZEICHNIS:

Abbildung 1: Rolle-zu-Rolle-Herstellung von flexiblen, organischen Photovoltaik-Modulen (Quelle: Konarka).....	1
Abbildung 2: “OE-A Roadmap for organic and printed electronics applications. Forecast for the market entry in large volumes (general availability) for the different applications”, OE-A, 2009	2
Abbildung 3: Vereinfachter Reaktionsmechanismus anionischer Polymerisationen; Kettenstart durch Additionsinitiatoren.	8
Abbildung 4: Anionischer Kettenstart durch Elektronentransfer.	9
Abbildung 5: Bildung von Benzophenon-Radikalanionen.	12
Abbildung 6: Aufbau einer Kälte destillation.	13
Abbildung 7: Aufbau eines GPC Messstandes (Quelle: Linde AG ^[5]).....	17
Abbildung 8: Pumpensystem „neMESYS“ von Cetoni, bestehend aus Kontrolleinheit und zwei Doppelachs-Modulen.....	26
Abbildung 9: Gesamtaufbau der Mikroreaktionsanlage zur Durchführung anionischer Polymerisationen.	27
Abbildung 10: Verfahrensfliesschemata der Anlage zur anionischen Polymerisation in mikrostrukturierten Reaktoren. Dicke Fließlinien symbolisieren Rohrleitungen zum Stofftransport. Dünne Fließlinien entsprechen Steuer- und Signalleitungen.	28
Abbildung 11: Interdigitalmischer SSIMM vom Institut für Mikrotechnik Mainz.....	29
Abbildung 12: Ag/Cu-LIGA-Inlay.....	30
Abbildung 13: Kontaktzone des LIGA-Inlays.	30
Abbildung 14: Edelstahl-Inlay.	30
Abbildung 15: Kontaktzone des Edelstahl-Inlays.....	30
Abbildung 16: Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH.	31
Abbildung 17: Stegmischer VST 3-1 zum Mischen von drei Fluiden, Hersteller: LTF GmbH.....	32
Abbildung 18: Raupenmischer CPMM-R300/12 vom Institut für Mikrotechnik Mainz.....	33
Abbildung 19: CFD-Modell und Foto des Schikanenmischers.....	35
Abbildung 20: CFD-Modell und Foto des ST-Mischers.....	36
Abbildung 21: A CFD-Modell und Foto des Raupenmischers. B Schematische Darstellung des <i>split-and-recombine</i> -Prinzips.....	36
Abbildung 22: A CFD-Modell und Foto des Interdigitalmischers. B Darstellung des Multilaminationsprinzips.	37

Abbildung 23: A Ummantelung des Monomervolumenstroms und Wirbelbildung in der Einlasszone des Y-Mischers . B Strömungslinien im Schikanenmischer. Die farbliche Codierung repräsentiert die Geschwindigkeit der Strömungslinie.	39
Abbildung 24: Strömungslinien im ST-Mischer.....	40
Abbildung 25: Strömungslinien im Raupenmischer.....	40
Abbildung 26: Strömungslinien im Interdigitalmischer. Die farbliche Codierung repräsentiert die Geschwindigkeit der Strömungslinien.....	41
Abbildung 27: Mischzeiten der untersuchten Mikromischer in Abhängigkeit vom Initiator zu Monomer Massenstromverhältnis.....	43
Abbildung 28: Zusammenhang zwischen PI und Nachhaltigkeit nach ^[35]	45
Abbildung 29: Stoffflussdiagramm in der Software Umberto, Szenario: kontinuierliche Synthese bei Raumtemperatur.	49
Abbildung 30: Stoffflussdiagramm in der Software Umberto, Sub-Netz: Bereitstellung von n-Butyllitium in n-Heptan.....	50
Abbildung 31: Vergleich des GWP für 3 Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter diskontinuierlichen Bedingungen.	53
Abbildung 32: Vergleich des GWP für verschiedene Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter kontinuierlichen Synthesebedingungen im Mikrostrukturreaktor und Vergleich mit diskontinuierlicher Alternative.	53
Abbildung 33: Vergleich des HTP für verschiedene Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter kontinuierlichen Synthesebedingungen im Mikrostrukturreaktor und bei diskontinuierlicher Reaktionsführung.....	54
Abbildung 34: Ranking der Synthesealternativen (Wichtung nach Alt. 1) hinsichtlich ihrer resultierenden ökologischen Effizienz in verschiedenen Wirkkategorien (1 = vorteilhafteste Alternative) mit Hilfe des PROMETHEE-Verfahrens.	56
Abbildung 35: Ablagerungen im Mischelement	61
Abbildung 36: GPC-Elugramme einiger Polymerproben, die mittels Interdigitalmischer hergestellt wurden.	65
Abbildung 37: Berechnete und erhaltene Molmassen für die Durchführung im Interdigitalmischer.....	66
Abbildung 38: Polare Ablagerung im Kontaktbereich der beiden Fluide.	68
Abbildung 39: Berechnete und erhaltene Molmassen für die im Schikanenmischer hergestellten Polymere. Balken für Molmassen beziehen sich auf die linke Ordinate, Balken für PDI-Werte beziehen sich auf die rechte Ordinate.	69
Abbildung 40: Berechnete Molmassen als Funktion der per GPC bestimmten Molmassen mit linearer Regression für die Proben CK020 bis CK029.....	70

Abbildung 41: GPC-Elugramme einiger Polymerproben, die im Schikanenmischer hergestellt wurden.	71
Abbildung 42: GPC-Elugramme der Polymerproben, die im Stegmischer hergestellt wurden.	73
Abbildung 43: Berechnete und erhaltene Molmassen für die im Stegmischer hergestellten Polymere.	73
Abbildung 44: MALDI-TOF MS Spektrum der Probe CK046.	74
Abbildung 45: GPC-Elugramme der Polymerproben, die im Raupenmischer hergestellt wurden.	77
Abbildung 46: Polydispersitätsindices in Abhängigkeit von der Molmasse bei unterschiedlichen Temperaturen.	79
Abbildung 47: Quench der lebenden anionischen Polystyrolketten mit einem Dialdehyd.	81
Abbildung 48: Elugramme der Kopplungssynthesen im Stegmischer.	84
Abbildung 49: Elugramme der Kopplungssynthesen im Stegmischer.	85
Abbildung 50: Elugramme der Kopplungssynthesen im Raupenmischer CK60 bis CK63.	87
Abbildung 51: Elugramme der Kopplungssynthesen im Raupenmischer CK69 und CK70. ...	87
Abbildung 52: Quench der anionischen Kette mit einem Chromophor.	89
Abbildung 53: Syntheseroute des Dreikerns und Siebenkerns vom PPV-Typ.	91
Abbildung 54: erste Abschätzung der ökologischen Performance der polymeren Solarzelle ProcessOne im Vergleich zu einer CdTe-Tandem-Solarzelle (aus ^[55])	95
Abbildung 55: Effizienz von verschiedenen Photovoltaik-Technologien, Quelle: OE-A.	95
Abbildung 56: erste Abschätzung der ökologischen Performance des OLED Prototyps Fast2light im Vergleich zu einer OSRAM LED-Lampe (aus ^[55])	96
Abbildung 57: Roadmap für OPV, Quelle: Konarka, Schott Solar	97
Abbildung 58: Roadmap für OLEDs, Quelle: Osram, Philips, Blackbody	97
Abbildung 59: Eingesetzte Oligophenylvinylene.	103
Abbildung 60: GPC Elugramm des Rohprodukts CK65 im Vergleich mit dem des Chromophoren.	104
Abbildung 61: Dünnschichtchromatogramm der Fraktionen aus der Säulenchromatographie mit Kieselgel 60.	105
Abbildung 62: GPC Elugramme der Fraktionen nach Säulenchromatographie an Kieselgel 60.	106
Abbildung 63: Weitere Chromophore, die für die Darstellung von <i>Rod/Coil</i> -Copolymeren verwendet wurden.	107
Abbildung 64: GPC Elugramme der Kopplungsprodukte CK66, CK75 und CK76.	109
Abbildung 65: Polymerisation von Styrol mittel Natriumnaphthalid im Raupenmischer.	113

Abbildung 66: Molmassen und PDIs der Synthesen mit Na-Naphthalid im Batch und im Mikroreaktor.....	114
Abbildung 67: Konzentrationsfelder im Standard-Raupenmischer bei niedrigem (A) und hohem Volumenstrom (B).....	115
Abbildung 68: CFD Modelle der untersuchten Mischergeometrien: A skaliert auf 0,25x B Standard-Raupenmischer C skaliert auf 5x D neues Design.	117
Abbildung 69: Vergleich der CFD-Ergebnisse mit μ -LIF-Messungen. Die jeweils linken Bilder zeigen die mittels CFD-Rechnungen erhaltenen Konzentrationsfelder, die jeweils rechten Bilder die mittels μ -LIF-Messungen erhaltenen Konzentrationsfelder.	119
Abbildung 70: Mittels CFD berechnete Konzentrationsfelder. Alle Bilder wurden für gleiche Betriebsbedingungen erstellt. Für alle Bilder wurde dieselbe relative Position in den jeweiligen Mixern gewählt. A skaliert auf 0,25x B Standard-Raupenmischer C skaliert auf 5x D neues Design.	120
Abbildung 71: Abhängigkeit der Mischzeit zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung von der Reynolds-Zahl für alle untersuchten Geometrien.	121
Abbildung 72: Abhängigkeit der Mischzeit zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung von der spezifischen Leistung für alle untersuchten Geometrien.....	122

TABELLENVERZEICHNIS:

Tabelle 1: Abbruchreagenzien für die anionische Polymerisation. (Quelle: ^[2]).....	10
Tabelle 2: Untersuchte Reinigungsmöglichkeiten für Tetrahydrofuran.....	12
Tabelle 3: Batch-Synthesen unter Variation der Lösemittelvorbereitung.....	19
Tabelle 4: GPC Ergebnisse der Batch Synthesen.....	20
Tabelle 5: GPC Ergebnisse der Ausgangsprobe CK007 und der umgefällten Probe CK007A.	22
Tabelle 6: Bewertungsszenarien	48
Tabelle 7: Wichtung der der Umweltwirkungskategorien im Rahmen des Outrankings	55
Tabelle 8: Durchgeführte Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Inlay. .	60
Tabelle 9: GPC Ergebnisse der Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Inlay	61
Tabelle 10: Durchgeführte Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Edelstahl-Inlay.	64
Tabelle 11: GPC Ergebnisse der Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Edelstahl-Inlay.	64
Tabelle 12: Durchgeführte Synthesen im Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH.....	67
Tabelle 13: GPC Ergebnisse der Synthesen im Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH..	69

Tabelle 14: Durchgeführte Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.....	72
Tabelle 15: GPC Ergebnisse der durchgeführten Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.	72
Tabelle 16: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer CPMM-R300/12 vom IMM Mainz.	76
Tabelle 17: GPC Ergebnisse der durchgeführten Synthesen im Raupenmischer CPMM-R300/12 vom IMM Mainz.	76
Tabelle 18: GPC Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer bei unterschiedlichen Temperaturen.	78
Tabelle 19: Durchgeführte Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.....	83
Tabelle 20: Ergebnisse der Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.....	83
Tabelle 21: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer CPMM R300/12.	86
Tabelle 22: Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer CPMM R300/12.....	86
Tabelle 23: Reaktionsbedingungen beim Einsatz der Chromophore St-207, St-021 und St-022.	108
Tabelle 24: Ergebnisse der Batchsynthesen mit Natriumnaphthalid als Initiator.	112
Tabelle 25: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer mit Natriumnaphthalid als Initiator.	113
Tabelle 26: Ergebnisse der GPC Analysen beim Einsetz von Natriumnaphthalid als Initiator.	114

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS:

AgTFA	Silbertrifluoracetat
Ar	Argon
BuLi	n-Butyllithium
c	Konzentration
DBU	Deutschen Bundesstiftung Umwelt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
FSU	Friedrich-Schiller-Universität
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ILS	Innovative Labor Systeme GmbH, Stützerbach
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz
ITUC	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
LIGA	Lithographie, Galvanik und Abformung
LM	Lösungsmittel
LTF	Little Things Factory GmbH
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Masse
M	molare Masse
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation</i>
MeOH	Methanol
MMT	Micro Mechatronic Technologies GmbH, Siegen
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
n	Stoffmenge
neMESYS	Pumpensystem der Firma cetoni GmbH, Korbußen
PDI	Polydispersitätsindex
PFA	Perfluoralkoxyalkan
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	organischer Rest
RLi	Alkylolithiums
ROLi	Lithiumalkoxid

SSIMM	Standard Slit Interdigital Micro Mixer
Tefzel	Ethylen-Tetrafluorethylen
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>Time-of-Flight</i>
UNF	<i>Unified Fine Thread</i> , vereinheitlichtes Schraubengewinde
V	Volumen
β	Volumenkonzentration
ρ	Dichte

ZUSAMMENFASSUNG

EINFÜHRUNG

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind das Resultat einer Zusammenarbeit des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, des Polymet Jena e.V. und der Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung geförderten Forschungsclusters „Novel Process Windows“.

Ziel der Projektpartner war es, das Umweltentlastungspotential von Mikrostrukturreaktoren in der Synthese von organischen Halbleitermaterialien (spez. *Rod/Coil-Copolymere*) zum Einsatz in der Photovoltaik zu nutzen.

Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter besitzen gegenüber anderen Solarzellen-Typen den Vorteil einer einfachen, preiswerten und Ressourcen schonenderen Herstellung, z.B. durch Dünnschicht-Drucktechnik, Spincoating oder Aufdampfverfahren (siehe beispielhaft Abbildung 1). Aufwendige Techniken unter Reinraumbedingungen werden vermieden. Derzeit wird der Großteil der am Markt verfügbaren Solarzellen allerdings noch aus dem Halbleitermaterial Silizium hergestellt. Aufgrund des Bedarfs an hochreinem Silizium ist deren Herstellung allerdings teuer und energetisch aufwendig. Neuentwicklungen wie

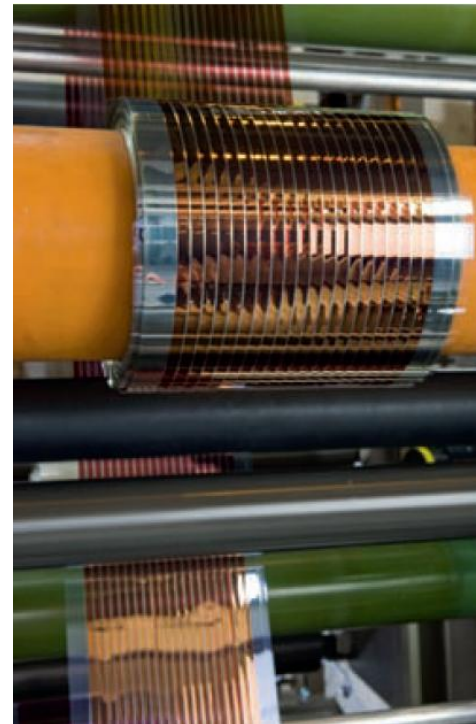


Abbildung 1: Rolle-zu-Rolle-Herstellung von flexiblen, organischen Photovoltaik-Modulen (Quelle: Konarka)

Konzentrator-, Dünnschicht-, Farbstoff- oder Polymersolarzellen gewinnen zunehmend an Bedeutung. So wurden bspw. mit Konzentrator-Solarzellen bereits Wirkungsgrade von über 35 % realisiert. Bei dieser Art von Solarzellen besteht jedoch das Problem, dass ein derartiger Wirkungsgrad nur durch eine Stapelung von Solarzellen aus verschiedenen anorganischen Halbleitermaterialien wie Indiumgalliumphosphid, Galliumarsenid und Germanium erzielt werden kann, wodurch ein Recycling dieser Zellen deutlich erschwert wird. Sollten diese zukünftig in großem Umfang zur Stromgewinnung genutzt werden, kann die rohstoffliche Gewinnung der Ausgangsmaterialien langfristig zu ökologischen Problemen führen.

Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter benötigen demgegenüber vergleichsweise geringe Mengen an Rohstoffen, speziell Metallen. Als ein weiterer Vorteil kann je nach

Bauweise eine hohe mechanische Flexibilität hinzukommen, die vollkommen neue Einsatzgebiete erschließt (siehe hierzu Abbildung 2).

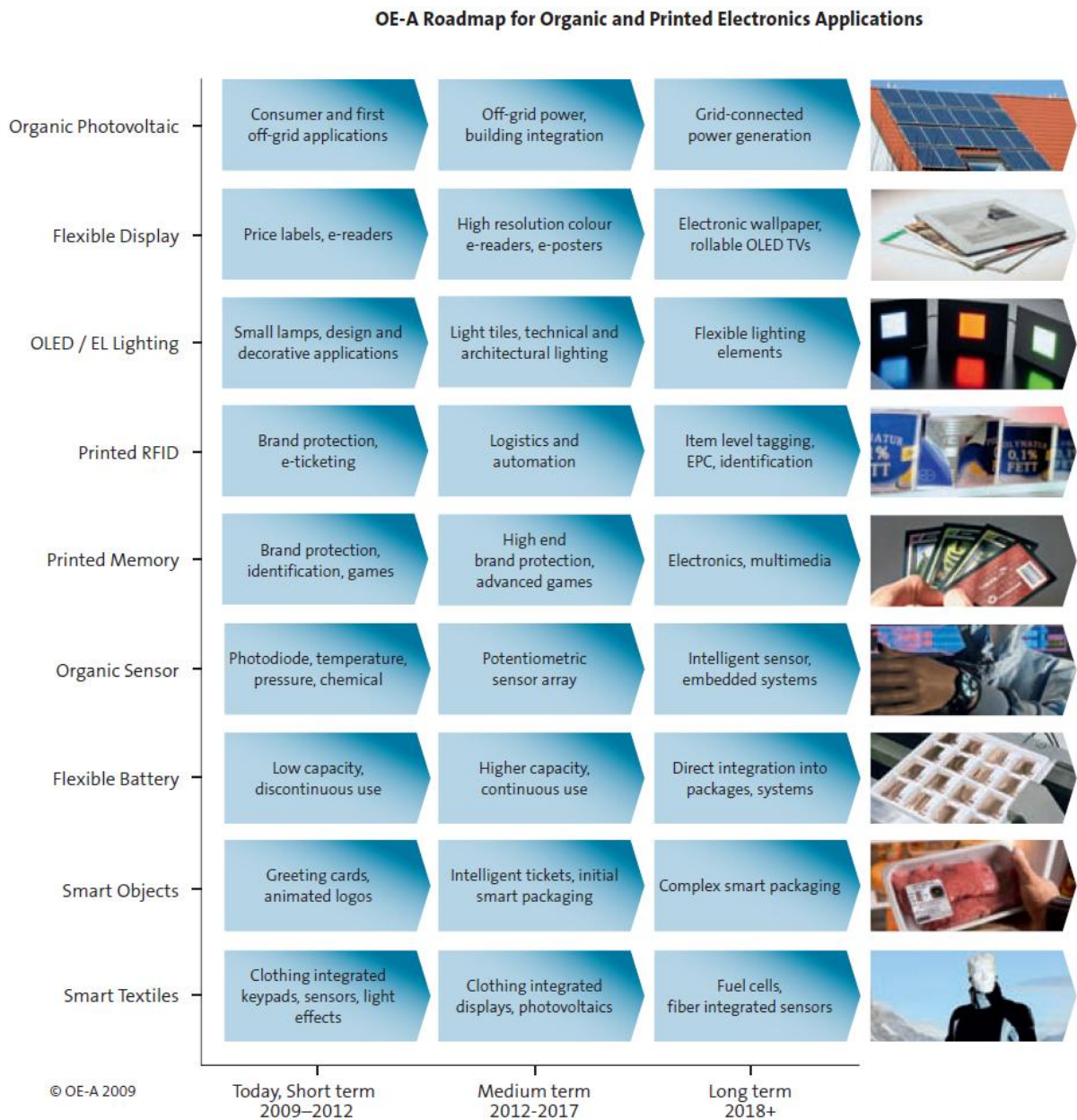


Abbildung 2: “OE-A Roadmap for organic and printed electronics applications. Forecast for the market entry in large volumes (general availability) for the different applications”, OE-A, 2009

Bisher getestete Polymere besitzen π -konjugierte Mehrfachbindungen, die einen Einsatz von organischen Halbleitermaterialien als Elektronen-Donor bzw. als Elektronen-Akzeptor basieren. Ihr Wirkungsgrad beträgt aktuell maximal 8,3 % (Heliatek / IAPP, Dresden, 11.10.10) mit einer durchschnittlichen Steigerungsrate von 0,8 % pro Jahr aufgrund der intensiven Forschung auf diesem Gebiet.

Mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik sollte im Projekt für eine der verwendeten Verbindungsklassen organischer Halbleitermaterialien, *Rod/Coil*-Copolymere, die bisher vor allem im Labormaßstab untersucht wurden und für die kaum effiziente industrielle Herstellungsverfahren existieren, ein Syntheseweg gefunden werden, der den Aufbau maßgeschneiderter Polymere nach dem Baukastenprinzip erlaubt. Durch die gezielte Steuerung des Reaktionsverlaufes sollte zudem eine sehr enge Molmassenverteilung erreicht werden. Die hierbei zum Einsatz kommende lebende anionische Polymerisation zum Aufbau derartiger Verbindungen ist aufgrund ihrer starken Exothermie unter Batch-Bedingungen nur bedingt steuerbar. Der Einbau unterschiedlicher Monomere erfolgt daher teilweise unkontrolliert oder muss bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen vorgenommen werden.

Im Rahmen des Projektvorhabens wurde eine modulare Versuchsanlage konzipiert und erprobt werden, die in der ersten Stufe die Darstellung flexibler *Coils* durch lebende anionische Polymerisation von Styrol zu Oligomeren definierter Kettenlänge und deren Blockierung am Kettenende erlaubt und, darauf aufbauend, in der zweiten Stufe die gezielte Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren ermöglicht. Die F&E-Arbeiten wurden zudem durch eine ökologische Bewertung begleitet, die eine objektive Beurteilung der erzielten Ergebnisse in Hinblick auf die Umweltfreundlichkeit des entwickelten Syntheseweges ermöglichte.

ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN ARBEITSPAKETE UND DER RESULTIERENDEN PROJEKTERGEBNISSE

Im Rahmen von **AP 1** wurden Vorschriften zur Vorbehandlung von Edukten, Lösungsmitteln und Gerätschaften erstellt, die ein Arbeiten unter Ausschluss von Sauerstoff, Wasser und reaktiver Verunreinigungen sicherstellen. Mechanistische Untersuchungen zur Kinetik der lebenden anionischen Polymerisation in Abhängigkeit von der Wahl des Initiators, Versuche zur Auswahl geeigneter Initiator- und Monomermengen zur Steuerung der Kettenlänge und zur Variation der Eduktmengen wurden durchgeführt. Darüber hinaus wurden verschiedene Analysemethoden zur Charakterisierung der synthetisierten Substanzen erprobt.

In **AP 2** erfolgten die Planung und der Aufbau der Versuchsanlage. Zur Auswahl eines geeigneten Mikroreaktorsystems wurden strömungsmechanische Untersuchungen durchgeführt und eine erste Beurteilung der Mikrostrukturreaktoren hinsichtlich ihrer Eignung zum Einsatz in der anionischen Polymerisation vorgenommen. Hierbei erwies sich der Interdigitalmischer des Institutes für Mikrotechnik Mainz (IMM) aufgrund seiner hohen Mischeffizienz als am besten geeignet. Darauf aufbauend erfolgte der Aufbau der

Versuchsanlage inklusive Dosierung unter Schutzgasatmosphäre, Verweilzeiteinheiten sowie Thermostatierung der Reaktoren. Diese Arbeiten wurden ergänzt durch eine Bewertung der ökologischen Auswirkungen alternativer Prozessvarianten, deren Ergebnisse ebenfalls in die weitere Versuchsplanung einfließen (**AP 6**). Die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor, die u.a. ein Arbeiten bei Raumtemperatur sowie in höher konzentrierten Lösungen erlaubt, kann zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber der mit Trockeneis (bzw. über ein kryogenes System) auf eine Reaktionstemperatur von -78°C gekühlten Batchsynthese führen. Die Ergebnisse haben zudem gezeigt, dass die Lösungsmittelwahl so gestaltet werden sollte, dass eine einfache destillative Abtrennung und ein Wiedereinsatz erfolgen können.

In einem nächsten Schritt, **AP 3**, wurde die Homopolymerisation von Styrol als Modellreaktion für eine lebende anionische Polymerisation in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor überführt. Hierbei haben Mikromischer, die nach dem „Split-and-Recombine“-Prinzip arbeiten, besonders vorteilhaft abgeschnitten. Sie weisen eine sehr hohe Mischeffizienz auf und neigen nicht zu Verstopfungen.

In **AP 4** erfolgte eine weitergehende Variation der Prozessparameter zur Oligomerisierung von Styrol und einer anschließende Blockierung mit Modellsubstanzen wie Terephthalaldehyd.

Im Rahmen von in **AP 5** wurde eine Substanzbibliothek an chromophoren Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Diese konnten dann mittels der konzipierten, mikroreaktionstechnischen Versuchsanlage gezielt in das Polymer-Grundgerüst eingebaut werden. Es wurden hierbei *Rod/Coil*-Copolymere mit 2,3-Diphenyl-thieno[3,4-b]pyrazine-5,7-diyl-bis(2',5'-dihexyloxy)-4'-benzaldehyd, 2,5-Bis(didodecyl)-1,4-bis[(-2,5-dioctyloxy-4-formyl)phenylenvinyl]benzen oder Bis(phenylethynyl)anthracen-Derivate als Chromophor synthetisiert, die durchgängig einen PDI $< 1,2$ aufwiesen. Im Rahmen einer fünfmonatigen Projektverlängerung wurden die experimentellen Ergebnisse auf Naphthalin-Na als Initiator übertragen, um Zugang zu *Rod/Coil*-Copolymeren der Struktur ABA zu erhalten.

- Mit Hilfe umfassender Tests unter Einbeziehung verschiedener Chromophore, Initiatoren und Initiator-Monomer-Verhältnisse ist es somit gelungen, die Vorteilhaftigkeit und die vereinfachte Syntheseführung zu demonstrieren, die sich aus der mikroverfahrenstechnischen Prozessführung im Vergleich zum herkömmlichen Batch-Prozess ergeben.
- Darüber hinaus wurde ein optimiertes Design für den Raupenmischer des IMM entworfen, das verstärkt transversaler Advektion durch stärkere Krümmungen aufweist. Dieses Mischer-Design wird gemeinsam mit dem IMM und der TU Hamburg-Harburg realisiert und getestet.

BISHERIGE VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DES VERBUNDPROJEKTES

Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; Improving synthesis of rod-coil block-copolymers through anionic polymerization applying microreaction technology, & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant; 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering; 2010, Hamburg

Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; Rod-coil Block Copolymers Synthesized through Anionic Polymerization using Microreaction Technology & Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; Computational Fluid Dynamics (CFD) as a Screening Tool for Micromixers in a Polymerization Plant, Polymers in Biomedicine and Electronics, Biannual Meeting of the GDCh-Division of "Macromolecular Chemistry" and Polyday 2010; Berlin-Dahlem

Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; Enhancing synthesis of block-copolymers through anionic polymerization using microreaction technology, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, 2010, Prag

Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; Reaktionstechnische Charakterisierung von Mikromischern mittels CFD, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010; Würzburg

Ziegenbalg, D., Kompter, C., Kralisch, D.; Evaluierung von Mikromischern für die anionische Polymerisation mittels CFD, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1307 – 1308

Kompter, C., Ziegenbalg, D., Kralisch, D., Sell, S., Klemm, E.; Effiziente Synthese organischer Halbleitermaterialien durch Mikroverfahrenstechnik, Chem. Ing. Tech., 2010, 82, 9, 1323

Huebschmann, S., Kralisch, D., Hessel, V., Krtschil, U., Kompter, C.; Environmentally Benign Microreaction Process Design by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, Chem. Eng. Technol., 2009, 11, 1757–1765

Ziegenbalg, D.; Reaktionstechnische Charakterisierung von mikrostrukturierten Mischern mittels numerischer Strömungsmechanik; Diplomarbeit; 2009

Kompter, C.; Realisierung einer anionischen Polymerisation im kontinuierlich arbeitenden mikrostrukturierten Reaktor; Diplomarbeit; 2009

AP 1 VORARBEITEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER LEBENDEN ANIONISCHEN POLYMERISATION UNTER BATCH- BEDINGUNGEN

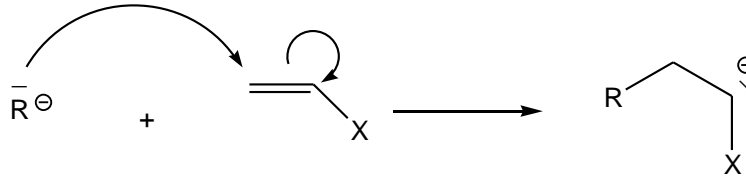
Nach vorausgegangener Literaturrecherche stand zu Beginn der präparativen Arbeiten die Realisierung lebender anionischer Polymerisationen im Batch-Betrieb im Vordergrund. Aufgrund der außerordentlichen Empfindlichkeit anionischer Polymerisationen gegenüber Verunreinigungen, war ein Arbeiten unter strikten inerten Bedingungen notwendig. Hierzu mussten zunächst Strategien zum Arbeiten unter Argon-Atmosphäre erarbeitet werden.

Um anionisch polymerisierbar zu sein, müssen die Monomere elektronenziehende Gruppen an der Doppelbindung haben, wie dies bei Styrol, Vinylketonen, Acrylverbindungen oder Dienen, wie Butadien oder Isopren der Fall ist. Aber auch Ringe, wie Ethylen- oder Propylenoxid, fünf- bis zwölfgliedrige Lactame, Urethane oder Lactone lassen sich anionisch polymerisieren. Ebenso ist dies bei einigen Aldehyden und Ketonen möglich. Aufgrund der im Vergleich zu anderen Monomeren geringen Toxizität von Styrol und der somit leichteren Handhabung, haben wir uns für die Modellsynthese für Styrol entschieden. Zudem ist dessen anionische Polymerisation sehr gut untersucht, was die Vergleichbarkeit mit unseren Ergebnissen sehr förderlich ist.

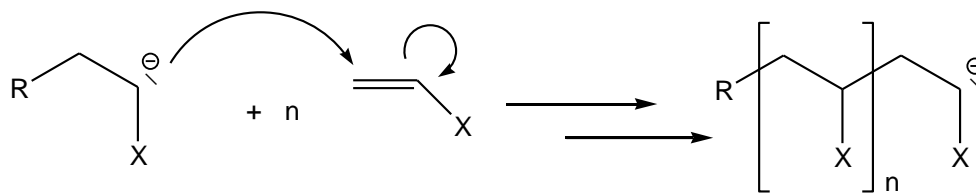
Initiatoren für die anionische Polymerisation lassen sich generell in zwei Klassen unterteilen, die Additionsinitiatoren und die auf Elektronentransfer basierenden Initiatoren. Kaliumamid (KNH_2), Grignard-Reagenzien und Organometallverbindungen mit Gegenionen aus der ersten Hauptgruppe des Periodensystems gehören zur erstgenannten Klasse. Neben Metallorganyle auf Basis von Natrium (Phenylnatrium, Isoamylnatrium, Cumylnatrium, Fluorenylnatrium) und Kalium (Octylkalium, Diphenylmethylkalium) kommen vor allem Lithiumorganyle zum Einsatz^[1]. Letztere besitzen als Alleinstellungsmerkmal eine Metall-Kohlenstoff-Bindung mit sowohl kovalentem, als auch ionischem Charakter. Der Grund hierfür liegt darin, dass Lithium im Vergleich mit anderen Alkalimetallen den kleinsten Radius, die höchste Elektronegativität und das höchste Ionisierungspotential aufweist. Die kovalente Eigenschaft der C–Li-Bindung bewirkt eine bessere Löslichkeit in unpolaren Kohlenwasserstoffen. Insbesondere bei der Polymerisation von Styrol oder Dienen setzt man zum Kettenstart bevorzugt reaktive Lithiumalkyle ein. Aus diesem Grund haben wir uns als Vertreter aus dieser Gruppe für *n*-Buthyllithium entschieden. Abbildung 3 stellt den vereinfachten Reaktionsablauf anionischer Polymerisationen dar, bei dem der Kettenstart

durch Additionsinitiatoren erfolgte. Die Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt.

Kettenstart:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:

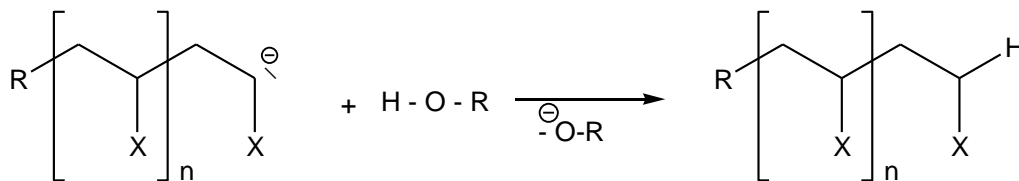
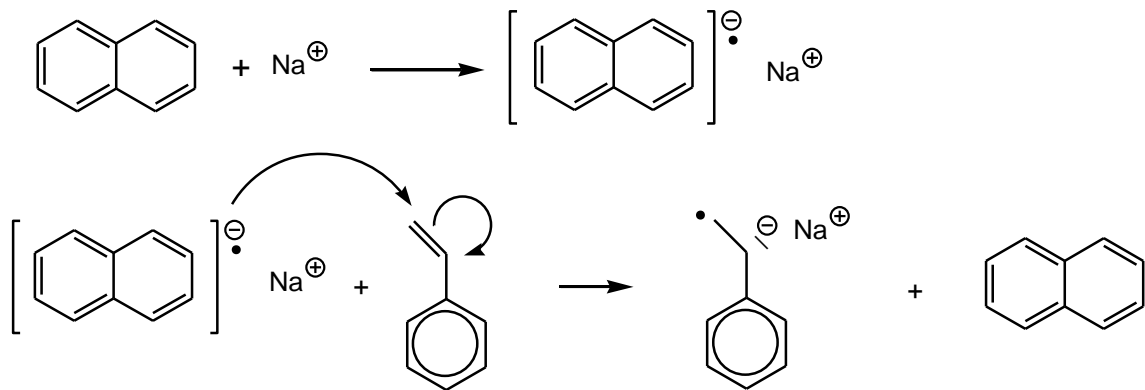


Abbildung 3: Vereinfachter Reaktionsmechanismus anionischer Polymerisationen; Kettenstart durch Additionsinitiatoren.

Die zweite Klasse von anionischen Initiatoren sind die Elektronenüberträger, von denen vor allem die Aromaten-Alkali-Komplexe von Bedeutung sind. Abbildung 4 demonstriert die anhand dieser Methode initiierte Polymerisation von Styrol. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Naphthalin entsteht Natriumnaphthalid, welches eine tiefgrüne Farbe besitzt. Dabei geht ein einzelnes Elektron des Natriums in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Aromatensystems über. Dieses Elektron kann nun unter Bildung eines Radikalanions auf ein Monomer übertragen werden, das eine höhere Elektronenaffinität besitzt als das aromatische System^[2]. Die Kombination zweier Radikalanionen führt zu einem Dianion, das nun an beiden Seiten Monomer addieren kann^[3]. Praktische Bedeutung besitzen diese bifunktionellen Initiatoren bei der Herstellung von Block-Copolymeren. Während bei der normalen Copolymerisation verschiedene Monomere entweder statistisch verteilt oder alternierend zu Makromolekülen aufgebaut werden, bestehen Block-Copolymere aus aneinandergereihten „Blöcken“, die ihrerseits aus den Grundbausteinen der verschiedenen Monomere aufgebaut sind.

Start:



Kombination:

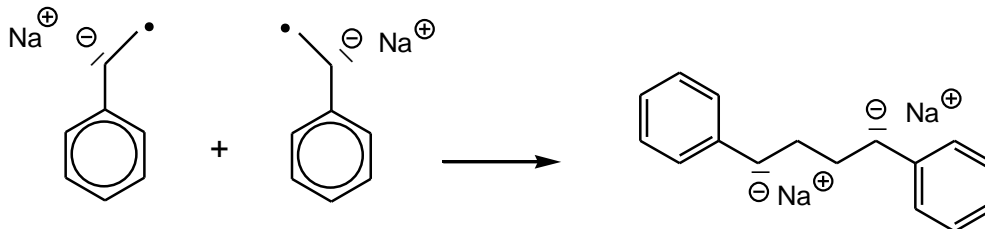


Abbildung 4: Anionischer Kettenstart durch Elektronentransfer.

Um ein Dreiblock-Copolymer der Struktur ABA aufzubauen, fügt man der durch Natriumnaphthalid gestarteten Reaktionsmischung nach vollständigem Verbrauch des ersten Monomers ein zweites hinzu. Dieses kann sich nun an beide anionische Enden anlagern. Soll ein solches Block-Copolymer über eine mit Alkylolithium initiierte Polymerisation generiert werden, so muss man zunächst den ersten Block aus Monomer A aufbauen, an den man anschließend Monomer B addieren kann. Die erneute Zugabe von Monomer A bildet in einem dritten Schritt das gewünschte Dreiblock-Copolymer der Struktur ABA^[3].

Im Normalfall werden anionische Polymerisationen durch desaktivierende Verbindungen abgebrochen. Für den Kettenabbruch wurde in Schema 10 die Reaktion des aktiven Anions mit Alkohol gewählt. Durch Protonenanlagerung am reaktiven Zentrum wird dabei eine inaktive C-H-Bindung ausgebildet. Man kann Abbruchreaktionen aber auch dazu nutzen, funktionelle Gruppen in das Makromolekül einzuführen. In Tabelle 1 werden einige Abbruchreagenzien mit den dabei entstehenden funktionellen Gruppen genannt.

Als Lösungsmittel können aprotische Flüssigkeiten verwendet werden, wie Tetrahydrofuran, Toluol oder n-Hexan. Lithiumorganische Initiatoren liegen in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan oder Heptan, als polarisierte kovalente Verbindungen vor. Butyllithium neigt dazu, in unpolaren Lösungsmitteln Assoziate mit einem Assoziationsgrad von sechs zu bilden. Da die Initiierung der Polymerisation aber von der monomeren Lithiumspezies ausgelöst wird, muss vorher eine Dissoziation des Initiators vorausgehen. In polaren Lösungsmitteln, wie THF,

hingegen liegt der Assoziationsgrad nur bei vier und die Dissoziation erfolgt schneller. Daher ist die Aktivität des Initiators in polaren Lösungsmitteln deutlich höher und die Polymerisation entsprechend schneller.^[1] Aus diesem Grund wurden sowohl die absatzweisen als auch die kontinuierlichen Versuche in THF durchgeführt.

Abbruchsreagenz	Endfunktion
Säuren, Wasser, Alkohole, Phenole	Alkyl
CO ₂ , cyclische Anhydride	Carboxyl
Ethylenoxid, Lactone	Hydroxyl
Ester, Säurechloride	Keto
Isocyanate	Amid
Benzyl/Allylhalogenide	Benzyl/Allyl
Phosgen	Säurechlorid

Tabelle 1: Abbruchreagenzien für die anionische Polymerisation. (Quelle: ^[2])

Sämtliche kommerziell erwerbbar Ausgangsstoffe und Lösungsmittel entsprechen nicht den Reinheitsgraden, wie sie bei der anionischen Polymerisation erforderlich sind. Demnach ist es unerlässlich, diese vor der Verwendung aufzureinigen und zu trocknen. Verschiedene Strategien zur Vorbehandlung wurden erprobt und auf ihre Eignung hin untersucht.

Um die Polymere charakterisieren zu können, wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) als Hauptanalysemethode herangezogen.

AP 1.1 ARBEITEN UNTER INERTBEDINGUNGEN

Für die Durchführung der absatzweisen Versuche mussten alle verwendeten Glasgeräte gesondert gereinigt werden. Zunächst wurde mit Toluol, Chloroform und Ethanol gespült, anschließend wurde mit Hilfe einer Flaschenbürste mit heißem Wasser und Spülmittel gesäubert. Nach dem Spülen mit destilliertem Wasser und Vortrocknen im Trockenschrank bei 80 °C wurden die Geräte im Muffelofen ausgebrannt.

Die Zeit-Temperatur-Einstellung wurde wie folgt gewählt: innerhalb von 120 Minuten wurde der Ofen auf 550 °C aufgeheizt. Für 240 Minuten wurde diese Temperatur beibehalten und danach passiv abgekühlt.

Für die kontinuierlichen Versuche konnte nach dem Trocknen im Trockenschrank auf ein Ausbrennen im Muffelofen verzichtet werden.

Nach dem Zusammenbau der entsprechenden Apparatur wurde diese fünfmal evakuiert und mit Argon gefüllt. Dreimal davon wurde mit einem Heißluftfön unter Vakuum ausgeheizt, um noch anhaftende Wassermoleküle von der Glaswand zu entfernen. Das verwendete Argon (Qualität 5.0) wurde zur Trocknung durch einen Trockenturm geleitet. Dieser bestand aus einem etwa 40 cm langen Glasrohr mit 35 mm Durchmesser, welches in der unteren Hälfte mit Kaliumhydroxid und in der oberen mit Calciumchlorid gefüllt war.

AP 1.2 VORBEHANDLUNG DER EDUKTE UND LÖSUNGSMITTEL

ENTSTABILISIERUNG VON STYROL

Da anionische Polymerisationen sehr empfindlich auf protische Verunreinigungen reagieren, müssen die eingesetzten Ausgangsstoffe vorher aufgereinigt werden. Um die Autopolymerisation von Styrol zu unterdrücken, wird dieses mit 4-*tert*-Butylbrenzcatechin als Stabilisator vertrieben. Da phenolische Verbindungen mit Butyllithium reagieren, welches dann für die eigentliche Polymerisation nicht mehr zur Verfügung steht, muss der Stabilisator vor Beginn der Reaktion entfernt werden. Dazu wurden 50 ml Styrol viermal mit je 25 ml 10%iger Natronlauge im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Dabei zeigte sich eine intensive Gelbfärbung der organischen Phase. Anschließend wurde dreimal mit je 50 ml destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Die Trocknung erfolgte zunächst über Magnesiumsulfat und anschließend über Calciumhydrid. Bis zur Destillation wurde die Suspension bei -20 °C im Gefrierschrank aufbewahrt.

Zur Feinreinigung wurde Styrol kurz vor Gebrauch im Vakuum bei ca. 110 bis 115 °C destilliert.

REINIGUNG DER LÖSUNGSMITTEL

Insbesondere das Lösungsmittel sollte bei der anionischen Polymerisation höchsten Ansprüchen genügen und entsprechend hohe Reinheit und Wasserfreiheit garantieren. Es kristallisierten sich sechs Möglichkeiten heraus, THF einzusetzen, die auf ihre Eignung hin zu untersuchen waren. In Tabelle 2 sind die verschiedenen Reinigungsvarianten gegenübergestellt.

Zum ersten wurde kommerziell erhältliches wasserfreies Tetrahydrofuran ohne jegliche Reinigung eingesetzt, welches zum Schutz vor Peroxidbildung mit 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (~0,025 %) stabilisiert war (Variante A).

Variante	THF	Ketylierung	Kälte­destillation
A	wasserfrei mit Stabilisator	nein	nein
B	technisch mit Stabilisator	ja	nein
C	technisch mit Stabilisator	ja	ja
D	wasserfrei mit Stabilisator	nein	ja
E	wasserfrei ohne Stabilisator	nein	nein
F	HPLC grade ohne Stabilisator	ja	nein

Tabelle 2: Untersuchte Reinigungsmöglichkeiten für Tetrahydrofuran.

Des Weiteren wurde THF (technisch) über eine Ketylierapparatur getrocknet (Variante B). Über Kaliumhydroxid vorgetrocknetes THF wurde in einem 500 ml Kolben vorgelegt und unter kräftigem Rühren vorsichtig Natrium - in kleinen Scheiben geschnitten - der Lösung zugeführt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Öl­bads mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Zur Kontrolle der Wasserfreiheit wurden einige Spatelspitzen Benzophenon hinzugegeben, was aufgrund der Bildung von Benzophenon-Radikalanionen eine sofortige Blaufärbung auslöste (vgl. Abbildung 5).

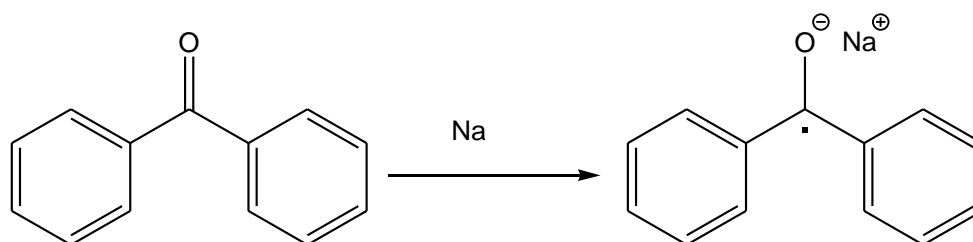


Abbildung 5: Bildung von Benzophenon-Radikalanionen.

Von dieser tiefblauen Lösung wurde die entsprechende Menge THF in das Reaktionsgefäß oder die Vorlage destilliert. Diese Methode wurde in Variante C um einen zusätzlichen Reinigungsschritt in Form einer Kälte­destillation erweitert. Dem getrockneten Tetrahydrofuran, vorgelegt in einem graduierten Schlenkrohr, wurde unter starkem Rühren 1 ml Styrol über ein Septum mittels Spritze zugegeben. Anschließend wurde tropfenweise 0,7 ml *n*-Butyllithium (1,6-molar) hinzugefügt, sodass die Lösung die intensive Orangefärbung der Styrolanionen annahm. Die Farbentwicklung zeigt die Wasserfreiheit des Systems an. Über eine Destillationsbrücke wurde das THF aus dieser Lösung per Kälte­destillation überführt. Der apparative Aufbau der Kälte­destillation ist in Abbildung 6 dargestellt.

Dieser Reinigungsschritt wurde auch mit dem kommerziellen wasserfreien THF aus Variante A durchgeführt, um dieses vom Stabilisator zu befreien (Variante D).



Abbildung 6: Aufbau einer Kälte-destillation.

Eine weitere Möglichkeit bestand in der Verwendung von wasserfreiem THF, welches keinen Stabilisator enthielt und ohne vorherige Reinigung für die Polymerisationen verwendet werden konnte (Variante E). Letzteres ist jedoch sehr kostspielig, sodass sich letztlich die Ketylierung von HPLC reinem THF für größere Ansätze bewährt hat (Variante F).

HERSTELLUNG DER INITIATORLÖSUNG

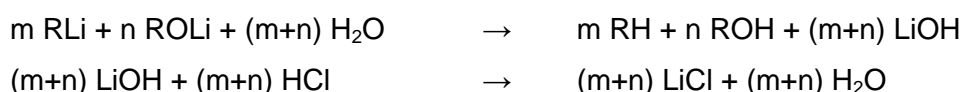
Um bei der kontinuierlichen Durchführung den Unterschied zwischen den beiden Volumenströmen möglichst gering zu halten, ist es zweckmäßig, die Konzentration der Initiatorlösung zu verringern. Dies erfolgte durch Erhöhung des Lösemittelanteils der kommerziell erhältlichen 1,6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung. Als Lösungsmittel wurde in Reaktion auf die Ergebnisse der ökologischen Bewertung der Synthesealternativen *n*-Heptan verwendet, welches in einer Ketylierapparatur über Natrium getrocknet wurde. Das gewünschte Volumen an BuLi-Lösung (1,6 molar) wurde mit Hilfe einer Spritze in das gereinigte Lösungsmittel dosiert. Mittels GILMAN Doppeltitration wurde der Alkyllithium-Gehalt

kurz vor Gebrauch ermittelt. Diese Bestimmung wurde in regelmäßigen Abständen wiederholt. Die Lagerung der Initiatorlösung erfolgte im Kühlschrank.

GILMAN DOPPELTITRATION

Bei luft- und hydrolyseempfindlichen metallorganischen Verbindungen wie Butyllithium, die typischerweise gelöst in *n*-Hexan aufbewahrt werden, ist es notwendig, vor Beginn der Synthese deren genaue Konzentration in der Lösung mit Hilfe der GILMAN Doppeltitration^[4] zu bestimmen. Das Prinzip besteht darin, dass man durch Hydrolyse zunächst den Totalgehalt an Lithium (Titration A) als LiOH bestimmt und anschließend, nach Zerstörung des Alkylolithiums (RLi), nur die Alkoxidkomponente (ROLi) (Titration B). Die Differenz der beiden Titrationsen gibt den Gehalt von aktivem Alkylolithium an. Die Zerstörung der RLi-Komponente beruht auf der Reaktion mit 1,2-Dibromethan zu Alkylbromid, Lithiumbromid und Ethen.

Titration A:



Titration B:



Für beide Titrationsen wurde ein Aliquot an BuLi-Lösung von 0,5 ml mittels Präzisionspritze (Hamilton Gastight® # 1750) entnommen und für die Bestimmung des Gesamtgehaltes direkt in 5 ml destilliertes Wasser eingespritzt. Bei Titration B hingegen wurde BuLi zunächst in 5 ml trockenes, stabilisatorfreies THF injiziert, welchem vorher 0,5 ml 1,2-Dibromethan zugesetzt wurden. Nach drei Minuten Rühren erfolgte die Hydrolyse mit 3 ml destilliertem Wasser. Das entstandene Lithiumhydroxid wurde jeweils mit 0,1 N Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. Bei Butyllithium-Konzentrationen von <0,1 mol/l wurden 1,0 ml Lösung eingesetzt und mit 0,01 N HCl titriert. Jede Titration wurde mindestens als Doppelbestimmung ausgeführt.

Der durch die Titration bedingte Fehler liegt bei ±0,001 mol/l für BuLi-Konzentrationen von <0,1 mol/l und bei ±0,02 mol/l für BuLi-Konzentrationen von >0,1 mol/l.

AP 1.3 ALLGEMEINE ARBEITSMETHODE UND APPARATIVER AUFBAU FÜR DEN BATCHBETRIEB

Die Polymerisationsapparatur bestand aus einem 100 ml Dreihalskolben, dessen seitliche Schliffe mit einem Vakuumanschluss und einem Blasenähler versehen waren. Der mittlere Anschluss wurde mit einem Septum verschlossen, über welches Monomerlösung und Initiator zugegeben wurden. Das Lösungsmittel wurde entweder ebenfalls über das Septum eingefüllt oder direkt über eine Destillationsbrücke per Kälte­destillation überführt.

Die Stoffmenge an Initiator lässt sich aus dem Quotienten aus der Masse an Styrol und dem gewünschten Molekulargewichts des Polystyrols berechnen:

$$n_I = \frac{m_{Mono}}{M_{Poly}} = \frac{V_{Mono} \cdot \rho_{Mono}}{M_{Poly}}$$

Mit $\rho(\text{Styrol}) = 0,909 \text{ g/ml}$ ergibt sich aus 4 ml Styrol für ein Polymer von 5000 g/mol

$$n_I = \frac{4 \text{ ml} \cdot 0,909 \text{ g} \cdot \text{mol}}{5000 \text{ g} \cdot \text{ml}}$$

$$n_I = 0,7272 \text{ mmol}.$$

Für eine 1,6-molare Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan erhält man nach

$$V_I = \frac{n_I}{c_I}$$

ein Volumen von 455 μl .

Mit Hilfe einer Trockeneis/Isopropanol-Mischung wurde die Polymerisationsapparatur auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und über das Septum *n*-BuLi per Mikroliterspritze (Hamilton # 1750 Gastight) zugegeben. Danach wurde das berechnete Volumen Styrol unter intensivem Rühren innerhalb von drei Minuten zugetropft, wobei bereits beim ersten Tropfen eine Orangefärbung auftreten sollte, die sich bei fortschreitender Zugabe verstärkte. Nach zehn Minuten Reaktionszeit wurde durch Einspritzen von 0,2 ml Methanol gequencht, welches vorher für 15 Minuten im Ultraschallbad entgast wurde.

ISOLIERUNG DER POLYMERPROBEN

In einem Becherglas wurden 40 ml Methanol vorgelegt und die gequenchte Polymerlösung aus den kontinuierlichen Versuchen unter Rühren zugetropft. Aufgrund der geringeren Toxizität wurde in späteren Versuchen das Methanol gegen Ethanol ausgetauscht. Bei den Batch-Versuchen wurden 10 ml der Polymerlösung verwendet. Dabei bildete sich ein feiner weißer Niederschlag, der sich nur schwer absetzte. Zu dessen Reinigung wurde die Suspension bei 4.000 Umdrehungen/min (rpm) bei 7 °C für 10 Minuten zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit 30 ml Methanol versetzt. Zum Aufschlännen wurde 4 Minuten gerührt und anschließend erneut zentrifugiert (4.000 rpm; 7 °C; 10 min) und abdekantiert. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Das letzte Mal wurde jedoch statt zu zentrifugieren über einen Büchnertrichter mit Filterpapier (VWR Filterpapier 413) filtriert und mit 50 ml Methanol gewaschen.

Abschließend wurde das Polymer in einen Kolben überführt und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

AP 1.4 AUFBAU EINER GEEIGNETEN ANALYTIK

GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE

Zur Charakterisierung der synthetisierten Polymere bietet sich die Gelpermeationschromatographie (GPC) an, auch Größenausschlusschromatographie genannt. Der Aufbau (vgl. Abbildung 7) ist analog einer Flüssigkeitschromatographie (HPLC), bestehend aus gepackten Trennsäulen, über die der Analyt mittels einer HPLC-Pumpe geleitet wird. Die Probenaufgabe übernimmt ein Autosampler. Die Detektion erfolgt mittels UV/Vis Spektrometer. Im Gegensatz zur HPLC werden die Proben bei der GPC nach deren Größe separiert. Daher darf die stationäre Phase, welche aus porösen Kugeln mit definierter Porengröße besteht, keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Analyt eingehen. Die Auftrennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe und Verweildauer der Probenmoleküle in den Poren des Säulenmaterials. Große Moleküle können nicht oder nur geringfügig in die Poren diffundieren und werden zuerst eluiert. Je kleiner der Analytdurchmesser desto tiefer können die Moleküle in die Poren vordringen und desto länger können sie dort verweilen. Demnach werden die kleinsten Moleküle zuletzt aus der Säule ausgetragen.

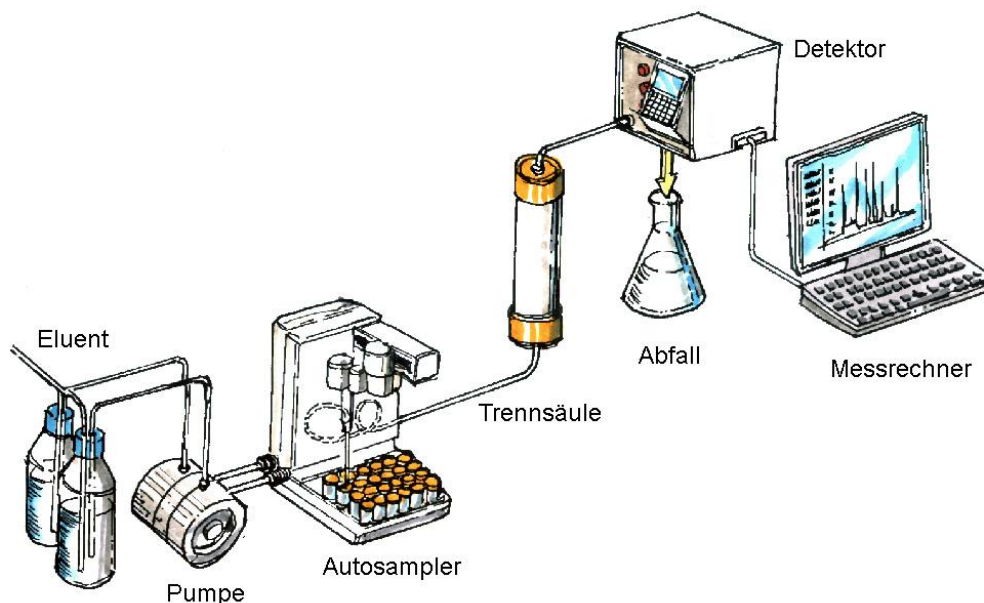


Abbildung 7: Aufbau eines GPC Messstandes (Quelle: Linde AG^[5]).

Da die GPC eine Relativmethode ist, muss sie mit Standardsubstanzen kalibriert werden. Die Kalibration erfolgte zweckmäßigerweise mit Hilfe von Polystyrolstandards. Je nach mathematischer Rechengrundlage bestimmt man mit der GPC die gewichtsmittlere Molmasse M_w und die zahlenmittlere Molmasse M_n . Der Quotient M_w/M_n wird als Polydispersitätsindex, kurz PDI, bezeichnet und ist Ausdruck der Einheitlichkeit eines Polymers. Je kleiner der Wert des PDI, desto enger ist die Molmasse verteilt. Der kleinste

erreichbare PDI ist 1, bei welchem alle Moleküle im Polymer die gleiche Molmasse besitzen. Dieser Sonderfall wird in der Regel nur bei Proteinen erreicht, da synthetische Polymere immer eine bestimmte Variation in der Kettenlänge aufweisen.

ELEMENTARANALYSE

Durch die Einführung bestimmter Elemente, wie zum Beispiel Halogene, ist es möglich, mittels Elementaranalyse Rückschlüsse auf die Kettenlänge des Polymers zu ziehen. Statt mit Methanol kann auch mit Substanzen gequenchet werden, die ein für die Elementaranalyse geeignetes Element besitzen. So wurden die aktiven Enden der lebenden anionischen Polystyrolketten mit *p*-Brombenzaldehyd gequenchet und damit ein Bromatom pro Kette eingeführt.

MALDI-ToF MS

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Molmasse bieten massenspektroskopische Untersuchungen. Schwerflüchtige Substanzen wie Polymere stellen aber besondere Anforderungen an die Ionenerzeugung.

Bei der MALDI-ToF Massenspektrometrie erfolgt die Ionenerzeugung durch matrixunterstützte Laserdesorption/Ionisation („*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation*“). Der Analyt wird in eine Matrix eingebettet, wie zum Beispiel DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril). Zur Verbesserung der Ionisation werden meist Salze wie Lithium-, Kalium- oder Silbertrifluoracetat (AgTFA) zugesetzt. Mittels Laserpuls, in der Regel aus einem Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 337$ nm, wird die Matrix explosionsartig verdampft und gleichzeitig Analytmoleküle unfragmentiert in den Gasraum gebracht. Hier erfolgt die Ionisierung der Makromoleküle durch Protonentransfer oder Adduktbildung mit dem zugesetzten Metallsalz. Im *Time-of-Flight*-Massenspektrometer werden die geladenen Teilchen durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Das Verhältnis von Masse zu Ladung bestimmt die Fluggeschwindigkeit und damit die Zeit, die ein Molekül benötigt, um den Detektor zu erreichen. Anhand der Flugzeit kann dem Analyt sein Molekulargewicht zugeordnet werden.

AP 1.5 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM BATCH-BETRIEB

Alle Reaktionen wurden unter vergleichbaren Bedingungen unter Variation des Lösungsmittels durchgeführt. Als Initiator wurde 1,6-molare Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan eingesetzt. Die GILMAN Doppeltitration ergab eine tatsächliche Konzentration von 1,525 mol/l.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	V(THF) in ml	V(Styrol) in ml	V(BuLi) in ml	THF Vorbereitung
B2V1	5.000	100	8	0,9	A
B2V2	2.500	100	8	1,8	A
CK001	5.000	100	8	0,9	A
CK004	5.000	50	4	0,5	B
CK005	5.000	50	4	0,5	B
CK006	8.000	50	4	0,3	B
CK007	8.000	50	4	0,3	C
CK008	12.000	50	4	0,2	C
CK009	5.000	50	4	0,5	C
CK010	3.000	35	2,5	0,5	C
CK011	8.000	50	4	0,3	D

Tabelle 3: Batch-Synthesen unter Variation der Lösemittelvorbereitung.

Tabelle 3 gibt die genauen Bedingungen an, unter denen die Polymerisationsreaktionen im Glaskolben durchgeführt wurden. Die Proben B2V1 und B2V2 stammen aus Voruntersuchungen, bei denen die Viskosität der Lösungen bestimmt wurde. Da für Viskosimetrieuntersuchungen relativ hohe Volumina notwendig sind, wurde mit 100 ml THF und 8 ml Styrol gearbeitet. Bei den Proben mit den Bezeichnungen CK*** (Ausnahme: CK001) wurde der Ansatz zwecks sparsamen Chemikalienverbrauchs halbiert. Um den Fehler der Dosierung von Butyllithium möglichst gering zu halten wurde bei diesen Polymerisationen mit der Präzisionsspritze Hamilton Gastight® #1750 gearbeitet, die ein Maximalvolumen von 500 µl besitzt. Bei Probe CK010 war es notwendig, das Styrol-Volumen zu verringern, um Molmassen unterhalb von 5.000 g/mol erreichen zu können und eine mehrfache Injektion der Initiatorlösung zu vermeiden. Mit dem Volumen an Styrol wurde

proportional auch das Volumen des Lösungsmittels verkleinert, um die Volumenkonzentration des Monomers im Lösungsmittel annähernd gleich zu halten.

Bei den Reaktionen CK004 und CK006 trat nach vollendeter Initiatorzugabe keinerlei Orangefärbung auf. Bei CK006 wurde zum Test im Anschluss erneut 300 µl BuLi-Lösung hinzugegeben, was dann zu einer schwachen Färbung führte. Die Probe CK005 zeigte erst nach circa fünf Tropfen Butyllithiumlösung eine schwachgelbe Farbe und nicht schon beim ersten Tropfen, wie es zu erwarten gewesen wäre. Dieser sofortige Farbeintritt war bei den restlichen Reaktionen jedoch zu beobachten. In Bezug auf Probe CK008 sei noch erwähnt, dass auch nach vollständiger Zugabe des Initiators lediglich eine gelbe, nicht aber orange Farbe zu erkennen war. Des Weiteren fiel das Polystyrol dieses Versuchs bei dessen Ausfällung in Methanol im Gegensatz zu den anderen nicht als feines Pulver, sondern als faserige Masse aus.

Eine Sonderstellung nimmt die Probe CK001 ein, da diese nicht mit Methanol gequenchet wurde, sondern mit einer 1-molaren Lösung von *p*-Brombenzaldehyd in THF. Statt eines Wasserstoffatoms wird eine *p*-Brombenzyliden-Gruppe am aktiven Kettenende eingeführt. Dies eröffnet die Möglichkeit, mittels Elementaranalyse Rückschlüsse auf die Kettenlänge zu ziehen und das Ergebnis mit dem der GPC zu vergleichen.

Nachdem die Polymerproben, mit Ausnahme der beiden fehlgeschlagenen Versuche CK004 und CK006, wie oben beschrieben isoliert und getrocknet worden waren, wurden sie einer GPC Analyse unterzogen (vgl. Tabelle 4).

Probe	THF Vorbehandlung	$M_{berechnet}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{berechnet}}$
B2V1	A	5.000	16.000	1,43	3,20
B2V2	A	2.500	9.900	1,57	3,96
CK001	A	5.000	17.700	1,47	3,53
CK005	B	5.000	44.100	2,04	8,82
CK007	C	8.000	19.400	1,08	2,43
CK008	C	12.000	332.600	1,36	27,72
CK009	C	5.000	12.200	1,4	2,44
CK010	C	3.000	13.700	1,35	4,57
CK011	D	8.000	32.800	1,13	4,10

Tabelle 4: GPC Ergebnisse der Batch Synthesen

Besonders auffällig ist, dass bei allen Proben die erhaltenen Molmassen deutlich über den berechneten liegen. Dieser Faktor ist jedoch nicht einheitlich, sondern variiert zwischen dem

2,4-Fachen für CK007 und CK009 und dem 28-Fachen für CK008. Anhand der Molekulargewichtsverteilung lässt sich beurteilen, ob die jeweilige Methode zur Lösungsmittelreinigung geeignet war oder nicht. Mit dem wasserfreien, aber stabilisierten THF von Sigma (Variante A) waren Polydispersitätsindices zwischen 1,4 und 1,6 erreichbar. Nachvollziehbar ist, dass die Probe CK005 mit einem PDI von 2,04 am schlechtesten abgeschnitten hat, nachdem diese als einzige von den drei Proben CK004 - CK006 überhaupt eine Farbentwicklung zeigte und damit auf eine initiierte Polymerisation hindeutete. Die diesen Versuchen zu Grunde liegende alleinige Ketyliertrocknung von Tetrahydrofuran war demnach nicht ausreichend. Schloss sich an diese noch eine anionische Polymerisation mit anschließender Kälte destillation an (Methode C), so konnten die PDI-Werte deutlich gesenkt werden, im Einzelnen sogar auf unter 1,1. Ein ähnlich niedriger PDI wurde mit der letzten untersuchten Methode (Variante D) erhalten. Da diese den Trocknungsschritt in der Ketylierapparatur überflüssig machte und damit im Gegensatz zu Methode C eine enorme Zeit- und Arbeitersparnis darstellte, wurde in den nachfolgenden Synthesen THF eingesetzt, welches nach Methode D gereinigt wurde. Die Probe CK001 wurde zusätzlich mittels Elementaranalyse untersucht. Diese ergab eine prozentuale Zusammensetzung von 91,87 % Kohlenstoff, 7,70 % Wasserstoff und 0,50 % Brom. Durch Rückrechnung erhält man ein Molekulargewicht von 16.000 g/mol, welches dem Zahlenmittel entspricht, da es sich bei dieser Methode um eine Endgruppenbestimmung handelt. Die GPC Analyse lieferte für die Probe CK001 ein Zahlenmittel der Molmasse von 17.700 g/mol. Da die GPC Kalibration mit Polystyrol erfolgte, ist davon auszugehen, dass deren Ergebnis näher am wahren Wert liegt als das der Elementaranalyse. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass neben der Gelpermeationschromatographie auch die Elementaranalyse zur Bestimmung der Molmasse von Polymeren herangezogen werden kann. Der präparative Aufwand für die Nutzbarkeit der Elementaranalyse ist jedoch größer, da eine bestimmbare Endgruppe eingeführt werden muss. Daher werden für die folgenden Untersuchungen nur die GPC Analysen verwendet.

UMFÄLLEN DES POLYMERS

Eine weitere Überlegung bestand darin, die Molmassenverteilung durch einfaches Umfällen des Polymers zu verringern. 250 mg des getrockneten Polymers wurden in einem Kolben eingewogen und in 11 ml THF gelöst. Unter Rühren wurde solange Methanol hinzuge tropft, bis sich eine milchig trübe Suspension gebildet hatte. Das nach zehn Minuten kräftigen Rührens gelartig am Boden abgesetzte Polymer wurde nach dem Abdekantieren der überstehenden klaren Lösung in 10 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde zur erneuten Ausfällung des Polystyrols unter Rühren in einen mit 40 ml Methanol gefüllten Kolben

getropft. Nach dem Zentrifugieren (4.000 rpm; 7 °C; 10 min) wurde die klare Lösung abgegossen, der Rückstand mit 30 ml Methanol aufgeschlämmt und anschließend über einen Büchnertrichter mit Filterpapier abgesaugt und gewaschen.

Um den Einfluss der Umfällung auf die Molmassenverteilung des Polymers zu untersuchen, wurde die ohnehin schon sehr einheitliche Probe CK007 genutzt. Bei 11 ml Methanol trat die erste Trübung auf, die sich bis zur Zugabe von insgesamt 16 ml noch verstärkte. Nach der erneuten Ausfällung und Trocknung, wie in Abschnitt 4.11 erläutert, wurde das resultierende Polymer per GPC untersucht.

Kürzel	$M_{berechnet}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{berechnet}}$
CK007	8.000	19.400	1,076	2,43
CK007A	8.000	17.500	1,074	2,19

Tabelle 5: GPC Ergebnisse der Ausgangsprobe CK007 und der umgefällten Probe CK007A.

Wie in Tabelle 5 ersichtlich, ist die Molmassenverteilung durch den Schritt der Umfällung nicht merklich enger geworden. Die entscheidende Erkenntnis aus diesem Versuch besteht darin, dass die Umfällung keine Erniedrigung des Polydispersitätsindexes bedeutet und auf diesen Schritt verzichtet werden konnte.

AP 2 PLANUNG UND AUFBAU DER VERSUCHSANLAGE

Ziel der weiteren Arbeiten war es nun, die lebende anionische Polymerisation im Mikrostrukturreaktor zu realisieren. Die Planungen zum Aufbau einer solchen Anlage umfassten die Wahl der Reaktoren, der Pumpensysteme sowie der Verbindungen und der Steuer- und Regeltechnik.

Die schnellen Start- und Wachstumsraten ionischer Polymerisationen führen im Batchbetrieb häufig zu hohen Konzentrationsgradienten, die eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung verursachen. Aufgrund der hohen Exothermie dieses Prozesses ist oft ein intensives Kühlen der Reaktionsmischung auf tiefe Temperaturen notwendig, um die Kontrolle über die Polymerisation nicht zu verlieren. Dies begrenzt jedoch den ökonomischen Einsatz dieser Technik. Durch den überaus guten Wärmetransport in mikrostrukturierten Reaktoren sollte es möglich sein, auch unter moderaten Reaktionsbedingungen eine ionische Polymerisation kontrolliert durchführen zu können. Verglichen mit radikalischen Polymerisationen ist der wirtschaftliche Einsatz ionischer Polymerisationen präparativ anspruchsvoller, da hier die Abwesenheit terminierender Agenzien streng eingehalten werden muss^[6]. Die Kontrolle über das Molekulargewicht und dessen Verteilung hängt maßgeblich von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Ausschlaggebend ist bei lebenden anionischen Polymerisationen eine extrem schnelle Vermischung von Initiator und Monomer, um einen gleichzeitigen Kettenstart zu garantieren und so zu wohldefinierten Polymeren zu gelangen^[7]. Gerade unter diesen Gesichtspunkten bietet sich wiederum eine mikroverfahrenstechnische Durchführung an, da sie eine sehr effiziente und schnelle Mischung der Reaktionspartner gewährleistet. Des Weiteren können eventuell vorhandene Verunreinigungen im System durch Spülvorgänge mit der Initiatorlösung eliminiert und anschließend mit reinem Lösungsmittel ausgetragen werden. Die hohe Exothermie dieser Polymerisationsart sollte, wie schon zuvor beschrieben, aufgrund der guten Wärmeübertragungseigenschaften sicher beherrschbar sein.

Die ersten Publikationen über die Realisierung anionischer Polymerisationen im kontinuierlichen Fluss dienten lediglich der Gewinnung kinetischer Daten über den Prozess selbst und weniger der Erforschung neuer synthetischer Möglichkeiten^[8-10]. Dennoch sind diese Untersuchungen von grundlegender Bedeutung für moderne Entwicklungen auf diesem Gebiet. Erstmalige Erwähnung fand die anionische Polymerisation in mikrostrukturierten Anlagen 2005, als HONDA et al.^[11] ihr mikrofluidisches System zur anionischen ringöffnenden Polymerisation von N-Carboxyanhydrid (NCA) vorstellten. Diese

Methode wurde zur Darstellung verschiedener Polypeptide herangezogen und die resultierenden Eigenschaften mit denen verglichen, die im Batchbetrieb beobachtet wurden. Dabei ergab sich eine deutlich geringere Polydispersität der im Mikroreaktor hergestellten Polymere.

In weiterführenden Untersuchungen dieser Forschergruppe konnte diese Methode auch auf die Darstellung von Copolymeren verschiedener Aminosäuren übertragen werden, ebenfalls mit dem Ergebnis engerer Molmassenverteilungen im Vergleich mit den im satzweisen Betrieb hergestellten Copolymeren^[12].

Die Arbeitsgruppe und Prof. FREY in Mainz hat Mitte des Jahres 2008 erstmals die erfolgreiche anionische Polymerisation von Styrol in einem mikrostrukturierten Mischer beschrieben^[13, 14]. Mit *sec*-Butyllithium als Initiator war es Ihnen gelungen, Polystyrol mit unterschiedlicher Molmasse und sehr enger Molmassenverteilung in einem Interdigitalmischer vom IMM herzustellen. Initiator- und Monomerlösung wurden jeweils mit HPLC Pumpen über Edelstahlrohre zum Mikromischer gefördert. Durch Variation der Flussraten und damit des Verhältnisses von Monomer zu Initiator war es FREY und Mitarbeitern mit diesem Setup möglich, die molare Masse des resultierenden Polystyrols einzustellen. Die hierfür verwendeten Flussraten lagen im Bereich von 0,2 und 5 ml/min.

Nur wenige Monate später veröffentlichten NAGAKI et al.^[15] ihre Untersuchungen zur anionischen Polymerisation von Styrol und dessen Derivaten mit Hilfe T-förmiger Mikromischer und *sec*-Butyllithium als Initiator. Die Reaktionstemperatur wurde meist bei 0 °C gehalten. Zur Fluidförderung wurden Spritzenpumpen verwendet, sowie Edelstahlrohre mit 1 mm Innendurchmesser. Die Ergebnisse decken sich mit denen von FREY und Mitarbeitern^[16]. Zusätzlich konnte der Effekt nachgewiesen werden, dass sowohl mit Verringerung des Innendurchmessers des T-förmigen Mikromischers, als auch mit Erhöhung der Flussrate, die Molmassenverteilung verringert wurde. Für die generierten Block-Copolymere konnten teilweise Polydispersitätsindices von unter 1,1 erzielt werden.

Eine 2009 erschienene Veröffentlichung von IIDA et al.^[17] berichtet ebenfalls von der Durchführung anionischer Polymerisationen von Styrol in einem mikrofluidischen Reaktor mit aktivem Mischelement. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag aber mehr auf der Untersuchung, welchen Einfluss die Kanalgeometrie der Verweilstrecke auf die Reaktion hat.

AP 2.1 AUSWAHL UND AUFBAU EINES GEEIGNETEN MIKROREAKTORSYSTEMS

Das Pumpensystem stellt einen wesentlichen Schlüsselfaktor für ein gut funktionierendes Anlagensystem dar^[18]. Bestimmend für die Auswahl sind nicht nur die chemische Beständigkeit des Materials, die Zuverlässigkeit und das erforderliche Druckniveau, sondern vor allem auch die Pulsationsfreiheit. Zudem sollte das System variabel einsetzbar und einfach zu steuern sein. Als Pumpenkonzepte kamen Kolbenpumpen, Membranpumpen, Zahnradpumpen, präparative HPLC-Pumpen, Mikro Zahnringpumpen und Spritzenpumpen in Frage. Um der Forderung der Pulsationsfreiheit Rechnung zu tragen, fielen schließlich die beiden Spritzenpumpen „ μ -Dosierspritzenpumpe MDSP3f“ der Firma MMT GmbH und die „neMESYS“ Pumpe des Herstellers cetoni GmbH in die engere Auswahl, sowie die Mikro Zahnringpumpe „mzr-7255-hs S“ von HNP Mikrosysteme GmbH. Bei Letzterer wäre es nötig gewesen, einen *Flow Controller* nachzuschalten, über den die Regelung der Pumpe erfolgen würde. Ein solches System hätte nicht nur einen höheren Aufwand an Steuerungstechnik benötigt, sondern konnte auch preislich nicht mit den anderen beiden Alternativen konkurrieren. Die Wahl fiel schließlich auf das „neMESYS“ Pumpensystem der Firma cetoni GmbH, da diese im Gegensatz zur Spritzenpumpe von MMT GmbH den Vorteil hat, jede Achse einzeln ansteuern zu können. Mit dem eingesetzten System (Basis-Steuereinheit mit zwei Doppelachs-Modulen) ist es möglich, vier Fluide separat und unabhängig voneinander zu fördern. Die kontinuierliche Förderung eines Fluids ist mit zwei Achsen im *Push-and-Pull*-Prinzip dennoch möglich. Ausgestattet mit einem 3-Wege-Ventil wird es ermöglicht, Fluid aufzunehmen und abzugeben, ohne die Spritze zu wechseln oder manuell befüllen zu müssen. Nicht zuletzt wird mit den „neMESYS“ Pumpen am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena seit geraumer Zeit gearbeitet, sodass im Vorfeld schon Erfahrungen gesammelt werden konnten.

Die Spritzen wurden über ILS Innovative Labor Systeme GmbH aus Stützerbach bezogen und kamen mit einem Volumen von 25 ml und 5 ml mit „PTFE Luer Lock“ Anschlüssen bzw. $\frac{1}{4}$ -28 UNF Gewinde zum Einsatz. Über den Innendurchmesser der Spritze kann der Hub berechnet werden, der benötigt wird, um ein bestimmtes Volumen zu fördern. Der Innendurchmesser der 25 ml Spritze beträgt 23,033 mm und der der 5 ml Spritze 10,301 mm.

Das Besondere am „neMESYS“ System ist dessen außerordentliche Pulsationsfreiheit.

Die Verbindungen zwischen Mikroreaktor, Pumpensystem und Reagenzien wurden durch PFA Teflon® Schläuche (1/16" Außendurchmesser und 0,5 mm Innendurchmesser) mit Tefzel® Fittings realisiert. Des Weiteren kamen T-Stücke aus Tefzel® zum Einsatz, um je zwei Fluidströme zu einem Einlass des Mikroreaktors zu kombinieren. Damit war es möglich, für beide Einlässe je eine Spritze mit THF zum Spülen und eine mit dem eigentlichen Agens zu verwenden. In Abbildung 8 ist das Pumpensystem dargestellt.

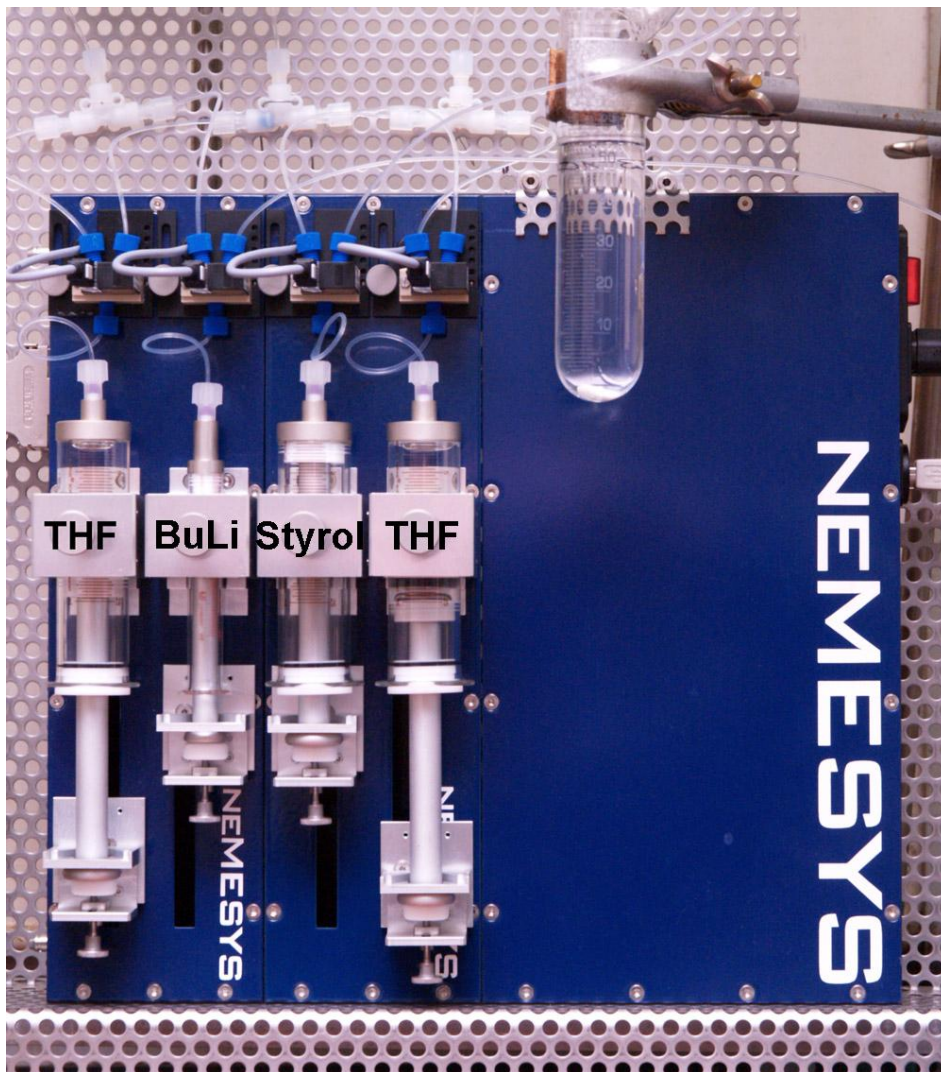


Abbildung 8: Pumpensystem „neMESYS“ von Cetoni, bestehend aus Kontrolleinheit und zwei Doppelachs-Modulen.

Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Abbildung 9 zu sehen. Die Spritzen können über die Teflonschläuche inert mit Lösungsmittel, Monomer- oder Initiatorlösung befüllt werden. Zur Desaktivierung der anionischen Kettenenden wird der Auslassschlauch des Mikromischers direkt in Methanol getaucht. Um ein sofortiges Quenchen zu gewährleisten, wird das in einem Schlenkrohr befindliche Methanol magnetisch gerührt.

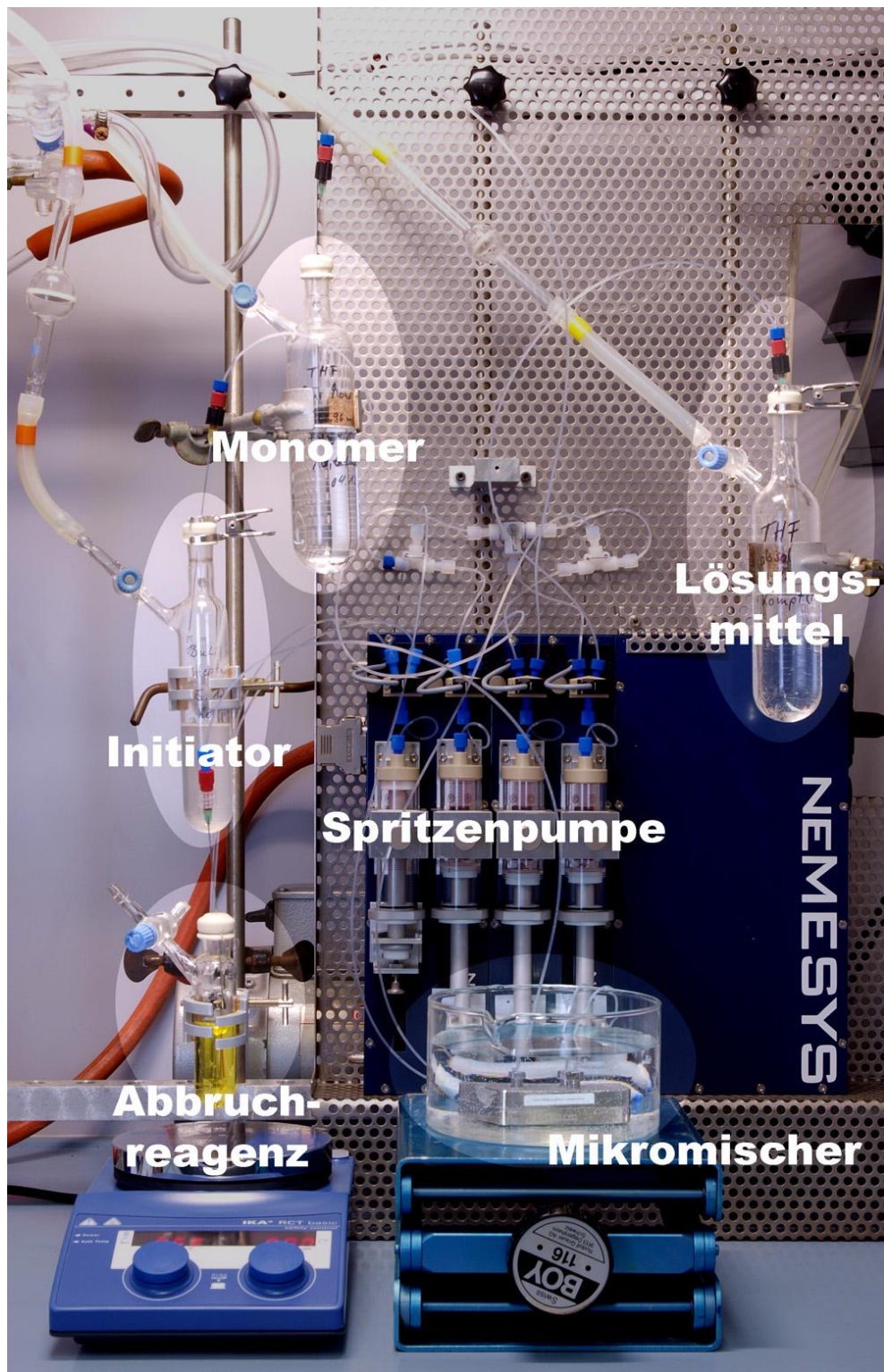


Abbildung 9: Gesamtaufbau der Mikroreaktionsanlage zur Durchführung anionischer Polymerisationen.

Das Fließschemata der Anlage nach DIN EN ISO 10628 ist in Abbildung 10 dargestellt.

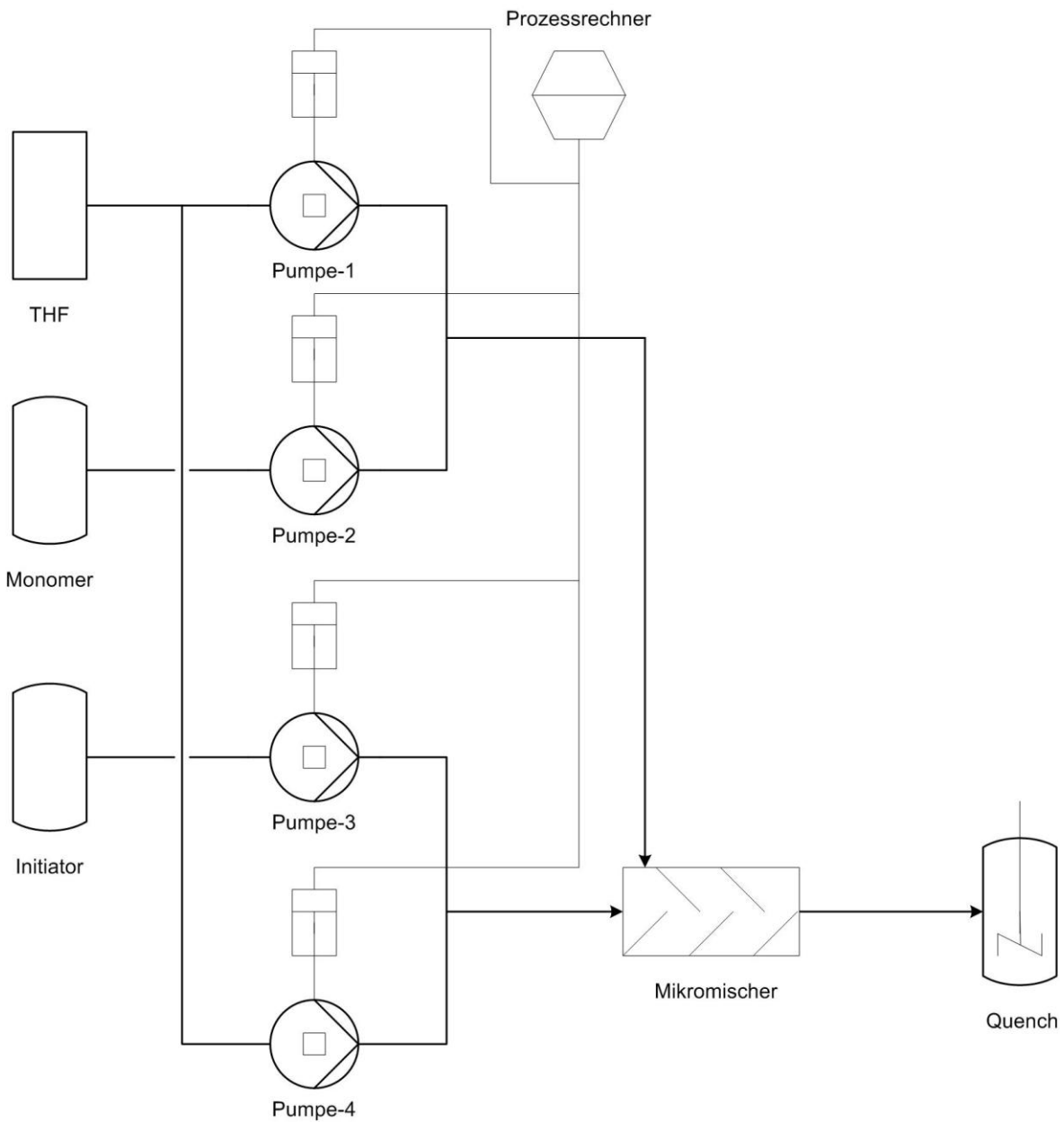


Abbildung 10: Verfahrenfließschemata der Anlage zur anionischen Polymerisation in mikrostrukturierten Reaktoren. Dicke Fließlinien symbolisieren Rohrleitungen zum Stofftransport. Dünne Fließlinien entsprechen Steuer- und Signalleitungen.

AP 2.2 AUSWAHL DER MIKROMISCHER

Insgesamt wurden vier mikrostrukturierte Mischer untersucht, die auf unterschiedlichen Mischprinzipien basieren. Im Folgenden werden diese näher beschrieben.

INTERDIGITALMISCHER SSIMM

Der Interdigitalmischer vom Institut für Mikrotechnik Mainz mit der Typenbezeichnung SSIMM (Standard Slit Interdigital Micro Mixer) beruht auf dem Mischkonzept der Multilamination. Aufgebaut ist dieser aus einem verschraubten zweiteiligen Edelstahlgehäuse, welches das eigentliche Mischelement umschließt und mittels Gummidichtung abgedichtet wird. Im Gegensatz zur kommerziell erhältlichen Variante des SSIMM besitzt der hier eingesetzte am Auslass und den beiden Einlässen HPLC-Anschlüsse aus Edelstahl, sodass die Adaptierung zu 1/16" Teflon®-Schläuchen kein Problem darstellte (vgl. Abbildung 11).



Abbildung 11: Interdigitalmischer SSIMM vom Institut für Mikrotechnik Mainz.

Das eigentliche Mischelement, bestehend aus versilbertem Kupfer, besitzt 30 Kanäle mit einer Breite von 40 μm und einer Tiefe von 300 μm und wurde durch LIGA-Technologie hergestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das LIGA-Element gegen ein Edelstahl-

Inlay ersetzt, welches durch Laserablation hergestellt wurde und 32 Kanäle mit einer Breite von $45\ \mu\text{m}$ bei $200\ \mu\text{m}$ Tiefe besitzt. Die Mischelemente sind in Abbildung 12 und Abbildung 14 dargestellt. Wie auf den Bildern ersichtlich ist die Fluidzuleitung jeweils unterschiedlich gestaltet. Der größte Unterschied besteht jedoch in der Gestaltung der Kontaktzone, in der die beiden Flüssigkeitsströme in Lamellen aufgeteilt werden. Die Kanäle des LIGA-Elements besitzen eine sinusförmige Wellenform, wodurch die Grenzfläche der zwischen den einzelnen Lamellen vergrößert wird (vgl. Abbildung 13). Durch eine insgesamt sehr breite Kontaktzone ist die Grenzfläche im Vergleich zum Edelstahl-Mischelement deutlich größer. Das Edelstahl-Inlay hingegen besitzt eine gerade Kanalführung und eine recht schmale Kontaktzone (vgl. Abbildung 15). Da die Trennwände zwischen den Kanälen dünner sind als beim LIGA-Inlay, konnte die Kontaktzone um zwei zusätzliche Kanäle erweitert werden.

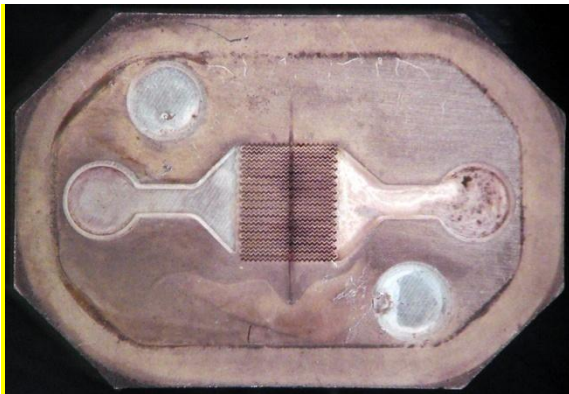


Abbildung 12: Ag/Cu-LIGA-Inlay.

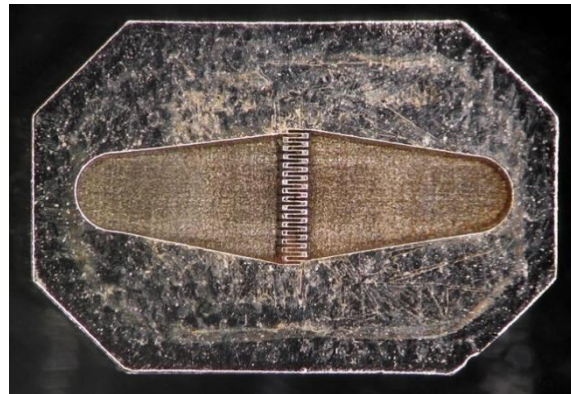


Abbildung 14: Edelstahl-Inlay.

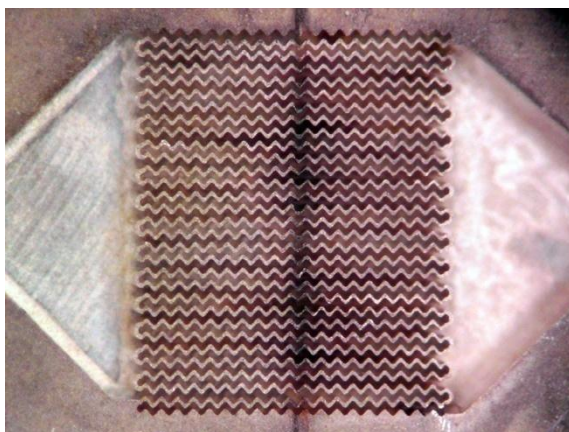


Abbildung 13: Kontaktzone des LIGA-Inlays.

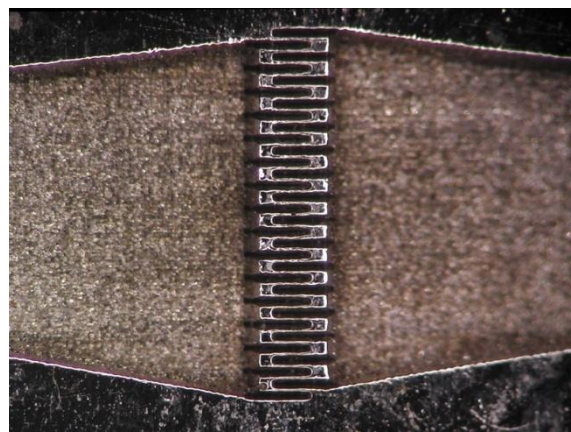


Abbildung 15: Kontaktzone des Edelstahl-Inlays.

Am Auslass des Reaktors wurde eine Verweilerstrecke nachgeschaltet, die aus einem 50 cm langen 1/16" Teflon®-Schlauch bestand, der einen Innendurchmesser von 0,5 mm hatte. Somit wurde das interne Volumen des Mischers von $40\ \mu\text{l}$ durch das Volumen der Verweilerstrecke von ca. $100\ \mu\text{l}$ ergänzt.

SCHIKANENMISCHER MSLT

Der Schikanenmischer MSLT (vgl. Abbildung 16) aus chemikalienbeständigem Borosilikatglas von der Little Things Factory GmbH stammt aus der *MR-Lab* Serie, die im Zuge der Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie und Umweltchemie Jena entstanden ist. Die Kontaktierung der Fluide erfolgt über einen Y-Mischer, sodass nur eine Grenzfläche entsteht. Die sich anschließende Mischstrecke ist määnderartig ausgeführt, wodurch eine Quervermischung induziert werden soll. Der Kanaldurchmesser beträgt 1 mm und ist demnach gegenüber *Fouling* relativ unempfindlich. Auch in diesem Fall wurde eine Verweilerstrecke in Form eines 50 cm langen 1/16" Teflon®-Schlauchs nachgeschaltet. Es handelt sich bei diesem Mischer um die lange Ausführung, die die Möglichkeit bietet, ein Thermoelement über einen zusätzlichen Kanal einzuführen und so die Temperaturentwicklung nahe der Mischstrecke zu überprüfen. Der Anschluss der Schläuche erfolgt über eine Profilschiene, die in die Haltenut des Glasreaktors geschoben wird. Die eingeschraubten Fluidanschlüsse üben auf die Stirnfläche des Reaktors eine Kraft aus und dichten so den Schlauch gegenüber der Anschlussstelle ab.

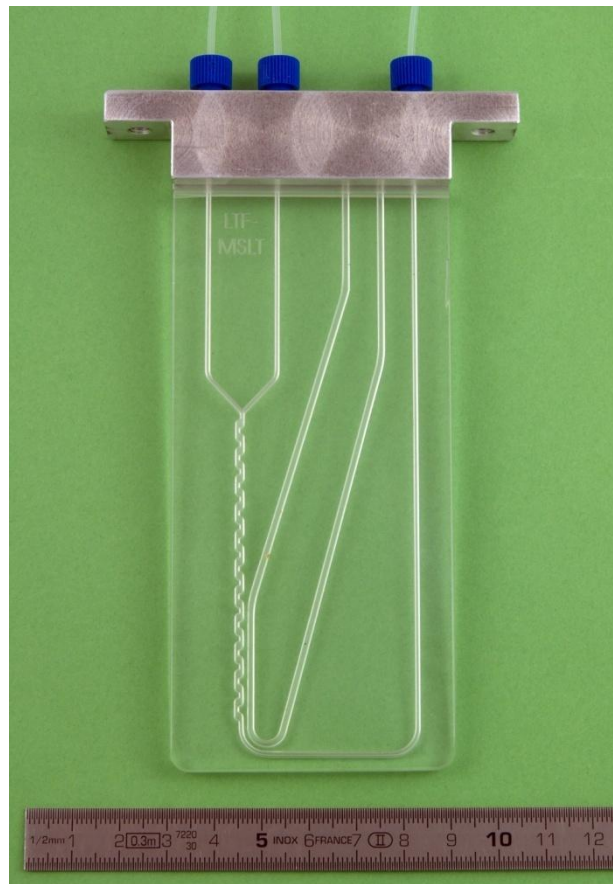


Abbildung 16: Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH.

STEGMISCHER V-TYP ST 3-1

Dieser Mikromischer wurde ebenfalls von der Little Things Factory GmbH aus Borosilikatglas gefertigt. Er ist aus vier Ebenen aufgebaut, die um jeweils 90° verdrehte Mischelemente bilden. Diese teilen das Mischgut zunächst auf, verdrehen es und führen es anschließend wieder zusammen. Das Mischkonzept funktioniert also nach dem *Split-and-Recombine*-Prinzip. Da sich die Einbauten in einem einzigen Kanal mit 1200 µm Breite befinden, neigt der Mischer nicht zum Verstopfen. Durch das direkte Aufbringen von Glasinnengewinden gestaltet sich der Anschluss der Komponente sehr einfach. Handelsübliche 1/4“ UNF HPLC-Hohlschrauben flanschen das Schlauchmaterial auf den Reaktor und bilden eine besonders druckfeste Verbindung. Am Auslass des Reaktor wurde wie zuvor ein 50 cm langer 1/16“ Teflon®-Schlauch als Verweilerstrecke installiert. Wie in Abbildung 17 ersichtlich, ist das Besondere an diesem Mischer der dritte Eingang, der es ermöglicht, ein weiteres Agens mit den beiden zuvor vermischten Fluiden zur Reaktion zu bringen. Wird der dritte Eingang nicht benötigt, kann er mit einem Blindstopfen verschlossen werden, wodurch sich der Reaktor zum Vermischen von zwei Flüssigkeiten verwenden lässt.

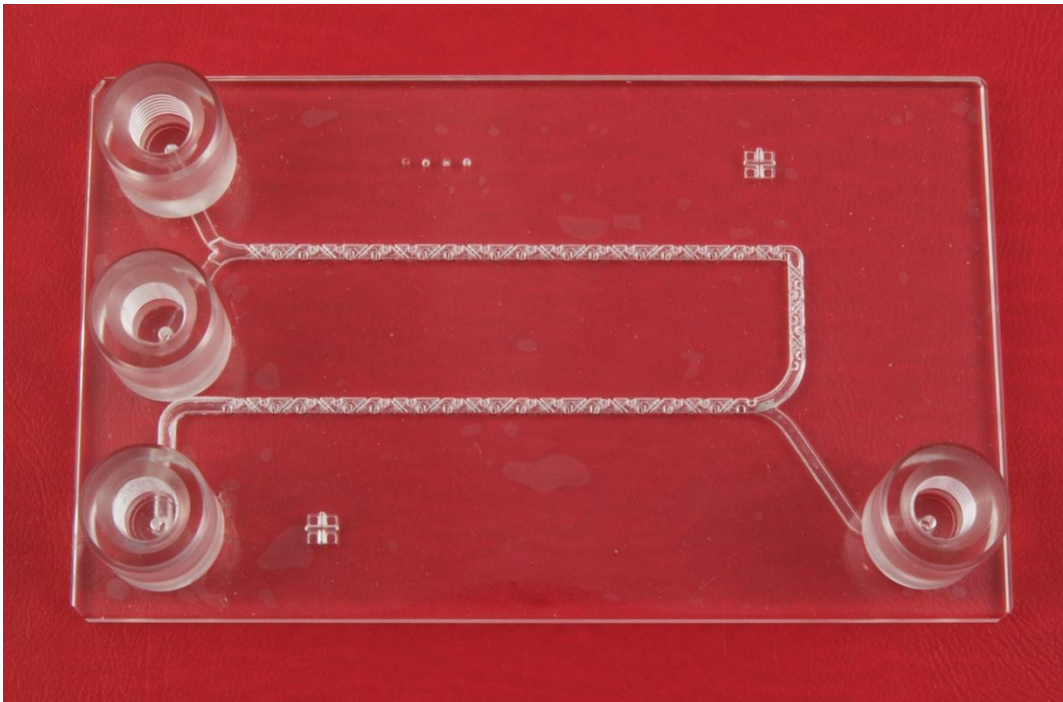


Abbildung 17: Stegmischer VST 3-1 zum Mischen von drei Fluiden, Hersteller: LTF GmbH.

RAUPENMISCHER CPMM-R300/12

Wie der Stegmischer beruht auch der Raupenmischer vom Institut für Mikrotechnik Mainz auf dem *Split-and-Recombine* Prinzip. Die Kanalbreite ist mit 300 µm deutlich kleiner als die des Stegmischers. Der Raupenmischer ist aus Edelstahl gefertigt (Abbildung 18) und kann wie der Interdigitalmischer zur Reinigung demontiert werden. Über HPLC Anschlüsse wird er mit dem Pumpensystem verbunden.



Abbildung 18: Raupenmischer CPMM-R300/12 vom Institut für Mikrotechnik Mainz.

AP 2.3 STRÖMUNGSMECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN

MISCHPROZESSE FÜR DIE ANIONISCHE POLYMERISATION

Für die anionische Polymerisation stellt die schnelle Vermischung von Initiator und Monomer einen der wichtigsten Prozessschritte dar. So ist es essentiell alle aktiven Ketten gleichzeitig zu starten, um eine enge Molmassenverteilung zu erreichen^[19, 20]. Damit ergibt sich für einen kontinuierlichen Prozess zwangsläufig die Frage nach dem optimalen Mischer.

Herkömmlich werden Apparate wie Mischer oder Reaktoren experimentell untersucht und anschließend klassifiziert, sofern keine ausreichenden Daten bereits vorhanden sind. Diese Herangehensweise hat allerdings den Nachteil, dass ein teils erheblicher experimenteller und finanzieller Aufwand entsteht. Insbesondere Investitions-, Personal- und Materialkosten sind in diesem Zusammenhang kostentreibend.

Im Zuge der sich rasant entwickelnden Rechentechnik ist es mittlerweile möglich, aufwendige strömungsmechanische Berechnungen (*computational fluid dynamics*, CFD) auf konventionellen, kostengünstigen PCs durchzuführen. Damit sollte es möglich sein, verschiedene Mikromischer mittels CFD Berechnungen zu untersuchen und die Eignung für die anionische Polymerisation zu bewerten.

Im Rahmen des Projekts erfolgten CFD Untersuchungen zu verschiedenen mikrostrukturierten Mixern. Dabei wurden die untersuchten Modelle der verschiedenen Mischer auf die reinen Mischelemente reduziert. Dies hat zum einen den Vorteil, dass höhere Auflösungen erreicht werden können und zum anderen können die verschiedenen Mischer besser verglichen werden.

UNTERSUCHTE MIKROMISCHER

Als Referenzmischer fand ein Y-Mischer Verwendung, der einen Kanaldurchmesser von 1000 μm aufweist. Nach der Kontaktierung durchfließen die Fluide einen geraden Verweilzeitkanal, der einen runden Querschnitt aufweist. Damit erfolgt die Durchmischung ausschließlich diffusiv. Dieser Punkt ist dahingehend interessant, da es möglich ist, für diesen Mischer ein analytisches Modell zu erstellen, wodurch die Genauigkeit der CFD Rechnungen abgeschätzt werden kann. Das Modell entspricht einem Y-Mischer der Little Things Factory GmbH in Ilmenau (LTF).

Ein modifizierter Y-Mischer fand als zweiter Mischer Eingang in die Untersuchungen (s. Abbildung 19). Zusätzlich zur Y-Mischstruktur weist dieser Mischer eine Verweilzeitstrecke mit Schikanen auf. Durch die Schikanen soll Konvektion erzeugt werden, um den

Mischprozess zu beschleunigen. Der Kanaldurchmesser des runden Kanals betrug wie beim Y-Mischer 1000 μm . Das per CFD berechnete Modell dieses Mixers entspricht dem MSLT-Mischer von LTF. Im Folgenden wird dieser Mixer als Schikanenmischer bezeichnet.

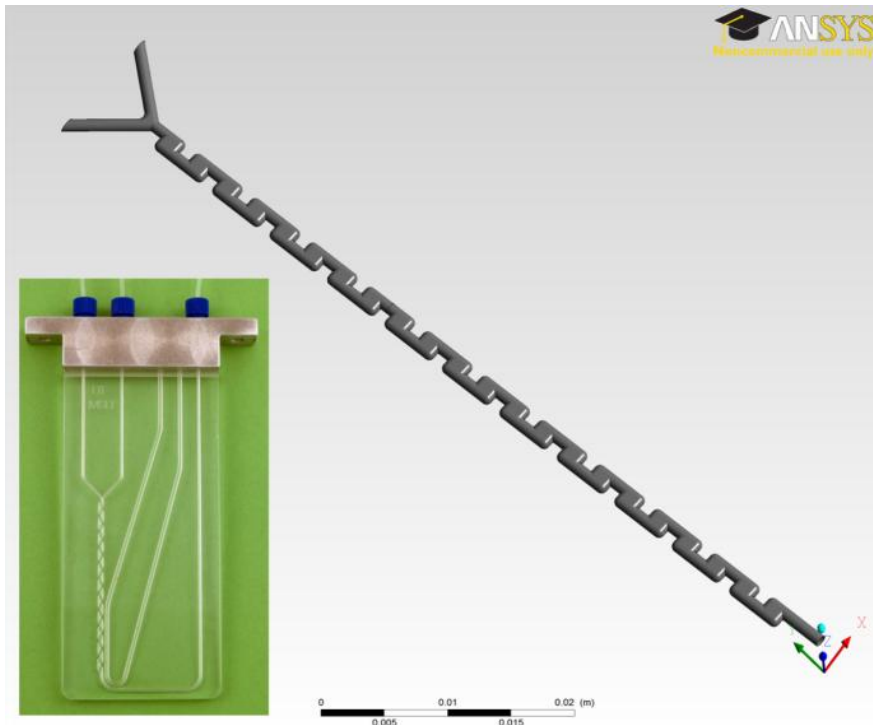


Abbildung 19: CFD-Modell und Foto des Schikanenmischers.

Weiterhin konnte der ST-Mischer von LTF in die Studien einbezogen werden (s. Abbildung 20)^[21]. Dieser Mixer nutzt das *split-and-recombine*-Mischprinzip (SAR). Durch gezieltes, serielles aufteilen und anschließendes wiedervereinigen wird die Anzahl der Fluidlamellen vergrößert und damit die Grenzfläche zwischen den zu vermischenden Flüssigkeiten. Die Anzahl der generierten Lamellen hängt hierbei von der Anzahl der SAR-Schritte ab. Nach n SAR-Schritten existieren 2^{n+1} Lamellen, wodurch die (diffusive) Mischzeit um den Faktor 4^{n-1} reduziert wird. Innerhalb dieses Mixers wird das SAR-Prinzip durch Einbauten realisiert, die den Flüssigkeitsstrom permanent umlenken. Mit 1200 μm ist die Gesamtkanalbreite des ST-Mischers relativ groß. Die Einbauten reduzieren die Kanalbreite allerdings an mehreren Stellen auf bis zu 250 μm . Dies reduziert die Dicke der Lamellen weiter, wodurch wiederum der Mischprozess beschleunigt wird.

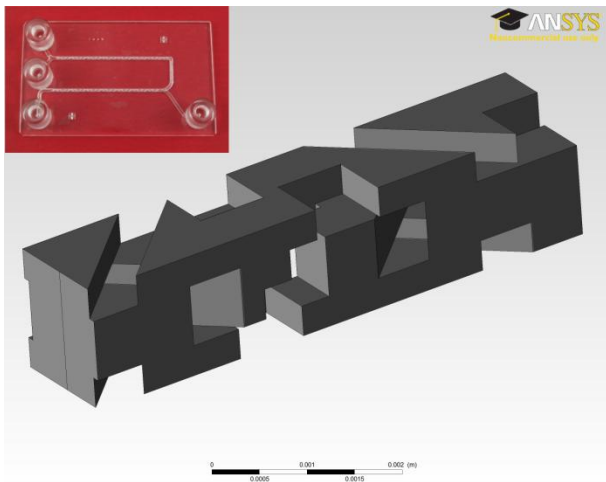


Abbildung 20: CFD-Modell und Foto des ST-Mischers.

Der Raupenmischer des Instituts für Mikrotechnik Mainz (IMM) nutzt ebenfalls das SAR-Prinzip. Verglichen mit dem ST-Mischer ist die Geometrie dieses Mischers einfacher (s. Abbildung 21A). Das Mischprinzip wird bei diesem Mischer durch Umlenken der Flüssigkeiten an den Kanalwänden und Auftrennen des Hauptvolumenstroms in zwei Unterströme realisiert^[22, 23]. Schematisch ist dieses Prinzip in Abbildung 21B dargestellt. Der Raupenmischer ist in verschiedenen Größen erhältlich. Aus diesem Grund erfolgten Untersuchungen an Raupenmischern mit Kanalbreiten von 300 μm , 600 μm und 1200 μm . Der 1200 μm Raupenmischer besteht aus 8 Mischelementen, wohingegen die beiden anderen Mischer aus 12 Mischelementen aufgebaut sind.

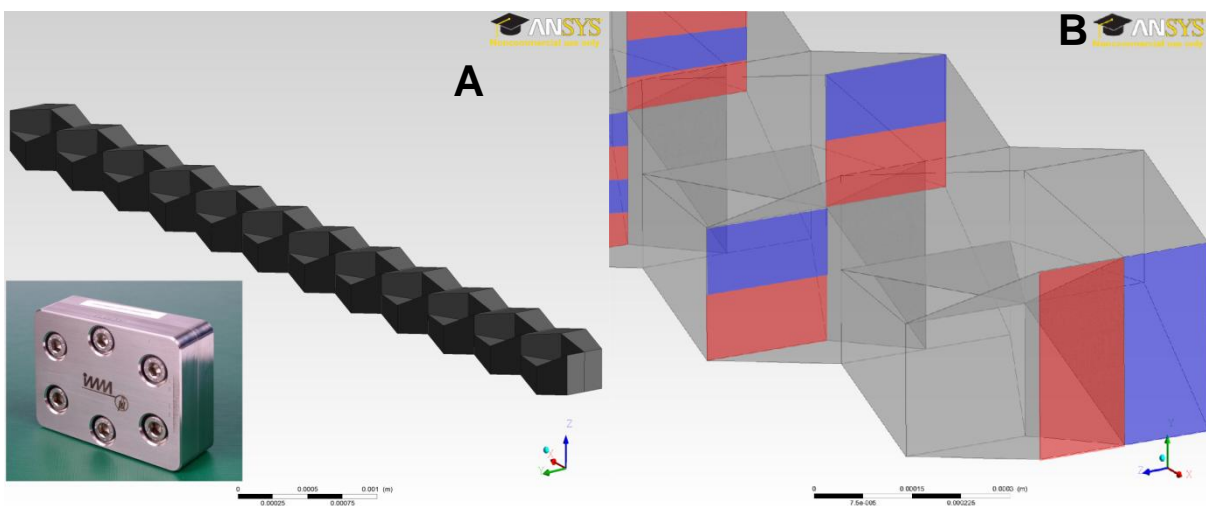


Abbildung 21: A CFD-Modell und Foto des Raupenmischers. B Schematische Darstellung des *split-and-recombine*-Prinzips.

Ein weiteres Mischprinzip nutzt der Interdigitalmischer (SIMM) des IMMs: das Prinzip der Multilamination^[24, 25]. Im Gegensatz zum SAR-Prinzip werden bei der Multilamination die zu vermischenden Ströme nicht seriell, sondern parallel aufgeteilt und anschließend versetzt

wiedervereinigt. Der untersuchte Mischer teilt die Hauptströme in 16 Subströme mit Lamellendicken von 45 μm auf. Zusätzlich zur Multilamination wird die Dicke der Fluidlamellen durch eine Verengung des Auslasskanals weiter reduziert. Hierdurch soll eine weitere Beschleunigung des Mischprozesses erreicht werden. Der Mischer und das Mischprinzip sind in Abbildung 22 abgebildet.

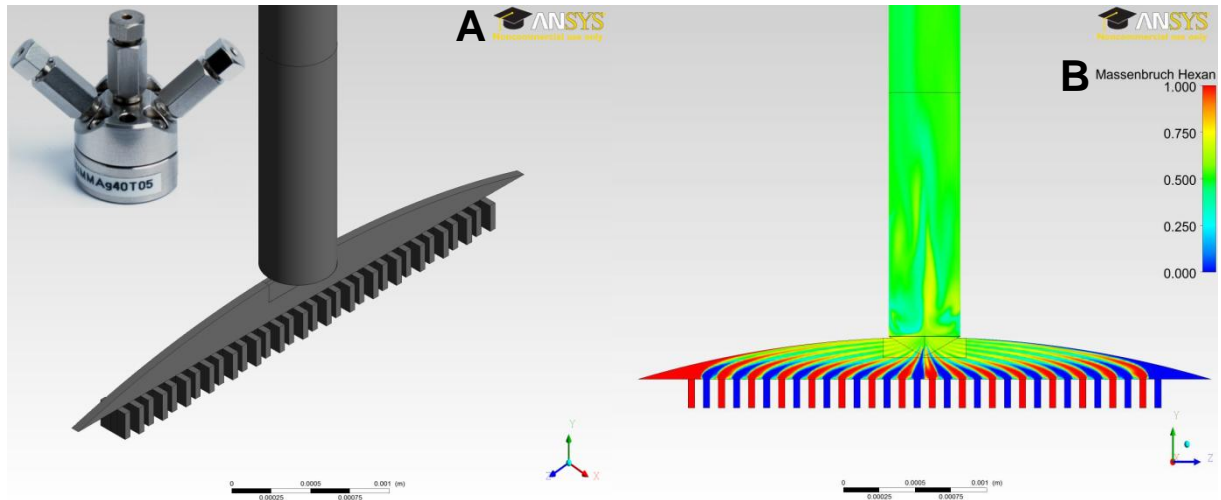


Abbildung 22: A CFD-Modell und Foto des Interdigitalmischers. B Darstellung des Multilaminationsprinzips.

METHODIK DER DURCHFÜHRTEN CFD-BERECHNUNGEN

Die CFD Berechnungen erfolgten derart, dass für die Simulationen reale Prozessbedingungen als Randbedingungen gesetzt wurden. Dies ist insbesondere für die angestrebte Übertragbarkeit auf die praktischen Untersuchungen wichtig. Da ein Fokus des Projektes auf der Entwicklung eines nachhaltigen Prozesses lag, sollte sich dies auch in den verwendeten Prozessbedingungen widerspiegeln. Aus diesem Grund sollte in den experimentellen Arbeiten die Konzentration des Initiators variiert werden. Dies bewirkt eine Veränderung der in den Prozess eingetragenen Lösungsmittelmenge. Da diese Anpassung der Prozessparameter einen Einfluss auf die Mischgeschwindigkeit haben kann, erfolgten auch Untersuchungen mit veränderten Initiatorkonzentrationen.

Bei der Durchführung von CFD Rechnungen, bei denen zusätzlich zur Strömung der Stofftransport betrachtet wird, treten häufig Probleme mit der sogenannten numerischen Diffusion auf. Diese Art der (mathematischen) Diffusion ist eine Fehlerquelle, die beim numerischen Lösen von partiellen, gekoppelten Differentialgleichungen auftritt^[26, 27]. Allgemein werden derartige Gleichungen gelöst, in dem Werte auf diskreten Punkten berechnet werden. Dafür ist es notwendig, dass eine Gleichung den Pfad zwischen den Punkten beschreibt, da die Strömungsmechanik einen Kontinuumsansatz nutzt. Aus mathematischen Gründen muss diese Gleichung einen endlichen Anstieg besitzen, wodurch es nicht möglich ist, z.B. Konzentrationssprünge zwischen zwei betrachteten Punkten exakt

abzubilden. CFD Programme begegnen diesem Problem, in dem Gleichungen verwendet werden, in denen der Anstieg maximal gewählt wird, ohne dass physikalisch falsche Ergebnisse erzeugt werden. Eben diese Tatsache führt dazu, dass diffusive Prozesse bei nicht ausreichender Auflösung der genutzten Rechennetze überbestimmt werden. Dieses Problem kann durch größere Rechennetze bzw. Anpassung der Netze an die geometrischen bzw. strömungsmechanischen Begebenheiten verringert werden. Allerdings steigt der hierdurch verursachte Rechenaufwand überproportional mit der zusätzlich gewonnenen Genauigkeit. Aus diesem Grund ist es notwendig, die optimale Mischung aus Genauigkeit und damit verbundenem Aufwand zu bestimmen.

Um die Genauigkeit der durchgeführten Rechnungen einschätzen zu können, erfolgten Netzabhängigkeitsstudien, Vergleiche mit analytischen Modellen und experimentelle Untersuchungen. Die Netzabhängigkeitsstudien zeigten, dass eine Verdopplung des Rechenaufwands lediglich zu einer Verbesserung der Genauigkeit um rund 3 % führt. Der Vergleich von analytischen Ergebnissen und CFD Ergebnissen zeigte, dass die numerische Diffusion erwartungsgemäß nicht zu vernachlässigen ist. Allerdings liegt der Fehler in einem für die bearbeitete Fragestellung akzeptablen Bereich. Mit Hilfe der Villermaux-Dushman-Reaktion konnte die mittels CFD-Berechnungen ermittelte Reihenfolge der Mischgeschwindigkeiten (s. unten) bestätigt werden.

STRÖMUNGSVERHÄLTNISSE

Für die Durchmischung von Fluiden spielt die Konvektion eine wesentliche Rolle. Aus diesem Grund ist es zunächst wichtig, die Strömungszustände in den untersuchten Reaktoren zu beurteilen.

Beim Y-Mischer ist erwartungsgemäß ein signifikanter Einfluss der veränderten Initiatormassenströme festzustellen. Mit sinkendem Initiator zu Monomer Massenstromverhältnis kommt es zu einer (teilweisen) Blockierung des Initiator-Einlasskanals. Dadurch werden in diesem Bereich des Mixers Wirbel ausgebildet. Weiterhin ist zu beobachten, dass bei sehr kleinem Initiator zu Monomer Verhältnissen das Initiatorfluid den Monomerstrom ummantelt. Beide Effekte sollten den Stofftransport beschleunigen und sind in Abbildung 23 A illustriert.

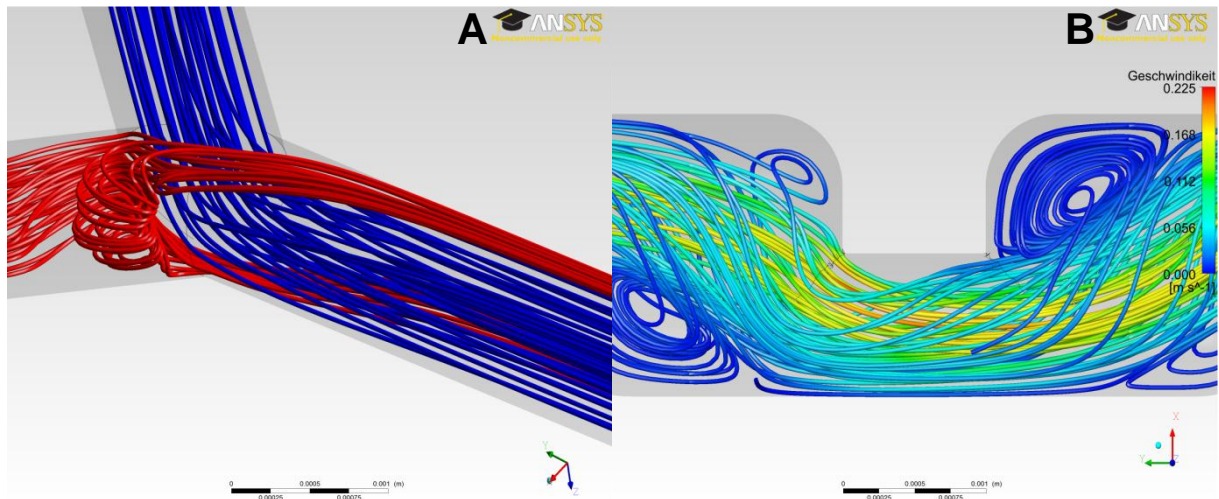


Abbildung 23: A Ummantelung des Monomervolumenstroms und Wirbelbildung in der Einlasszone des Y-Mischers . B Strömungslinien im Schikanenmischer. Die farbliche Codierung repräsentiert die Geschwindigkeit der Strömungslinie.

Der Schikanenmischer besitzt dieselbe Kontaktierungszone wie der Y-Mischer. Aus diesem Grund treten auch im Schikanenmischer die beim Y-Mischer beschriebenen Strömungsverhältnisse auf. Weiterhin erweisen sich die eingebauten Schikanen dieses Mischers als nicht optimal. Aufgrund der verwendeten Betriebsbedingungen sind die Strömungsgeschwindigkeiten in diesem Mischer relativ klein. Dadurch reicht der Umfang der erzeugten Konvektion nicht aus, um den Mischprozess wesentlich zu beschleunigen. Zusätzlich erweist sich das eigentliche Design der Schikanen als nachteilig. Die verwendete Geometrie erzeugt Totzonen (s. Abbildung 23 **B**), welche einerseits die Durchmischung nicht beschleunigen und andererseits zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung beitragen. Der ST-Mischer weist bei den verwendeten Massenströmen chaotische Strömungsverhältnisse auf. Der anvisierte *split-and-recombine* Prozess wird nicht realisiert und hat damit kaum Bedeutung für den eigentlichen Mischprozess. Die Vermischung erfolgt hauptsächlich durch Konvektion. Die kontinuierlichen Umlenkungen der Fluide staucht und streckt die Lamellen fortwährend. Dies führt zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten, wodurch die Diffusion zusätzlich an Bedeutung gewinnt. Die Durchmischung wird beschleunigt. Abbildung 24 veranschaulicht die beschriebenen Strömungszustände.

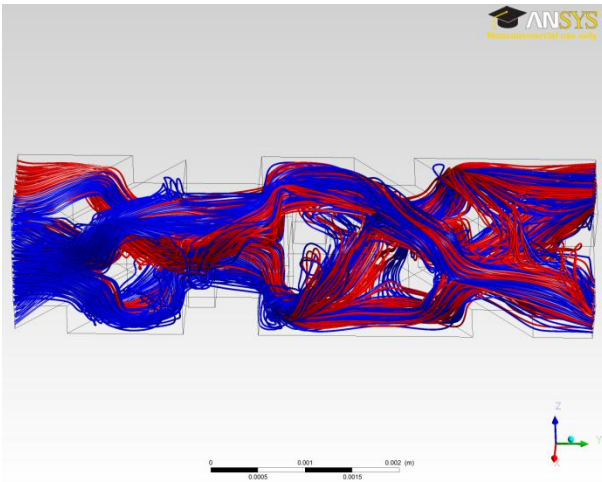


Abbildung 24: Strömungslinien im ST-Mischer.

Auch der Raupenmischer realisiert bei den untersuchten Betriebsbedingungen das *split-and-recombine* Prinzip nicht. Ursache hierfür ist, wie auch für den ST-Mischer, die durch transversale Kräfte verursachte Instabilität der Grenzflächen (s. Abbildung 25)^[22, 23]. Aufgrund der parallelen Kontaktierung der zwei Fluide werden keine Blockierungen oder Wirbelbildungen wie im Y-Mischer beobachtet. Die Strömungsverhältnisse im Raupenmischer sind chaotisch und bewirken eine fortwährende Vergrößerung der Grenzflächen. Dies wirkt sich positiv auf die Geschwindigkeit des Mischprozesses aus.

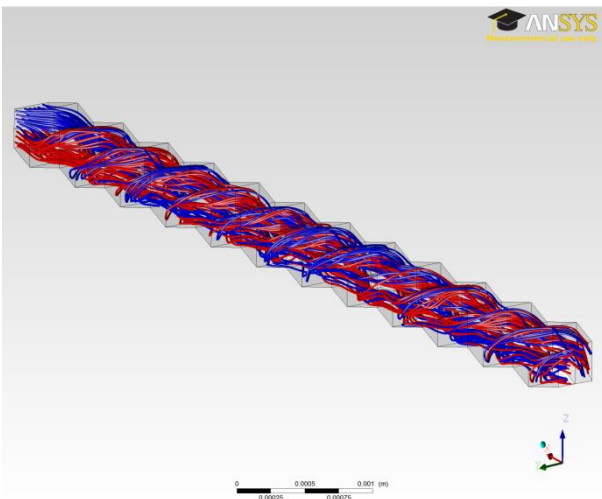


Abbildung 25: Strömungslinien im Raupenmischer.

Beim Interdigitalmischer werden nach der Verringerung des Kanaldurchmessers teilweise turbulente Strömungen beobachtet^[28, 29]. Der Strömungszustand kann mit Hilfe der Reynoldszahl beschrieben werden. Für den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung wird in makroskopischen Systemen eine kritische Reynoldszahl von 2320 angenommen. Obwohl die Reynoldszahl im Interdigitalmischer bei maximal rund 1300 liegt, treten in diesem Mischer Bereiche mit turbulenter Strömung auf. In Abbildung 26 sind diese

Bereiche an einer gelben bis roten Färbung zu erkennen. Als Ursache kann der vergrößerte Einfluss von Oberflächenkräften in Mikrostrukturen angesehen werden. So konnte gezeigt werden, dass bei großen Aspektverhältnissen die kritische Reynoldszahl bis auf etwa 600 absinkt^[30]. Im Interdigitalmischer liegen ähnliche geometrische Bedingungen vor, wodurch die turbulenten Bereiche erklärt werden können. Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme, dass laminare Strömungsverhältnisse vorliegen. Für den Interdigitalmischer ist dies nur teilweise gegeben. Dieser Umstand führt zu numerischen Problemen. Aus diesem Grund sind die numerisch bestimmten Mischzeiten relativ unsicher. Die Einbeziehung der Ergebnisse in die folgende Diskussion ist trotz allem sinnvoll, da zum einen experimentelle Ergebnisse die Einordnung des Interdigitalmischers stützen und zum anderen die Datenkonsistenz gewahrt bleibt.

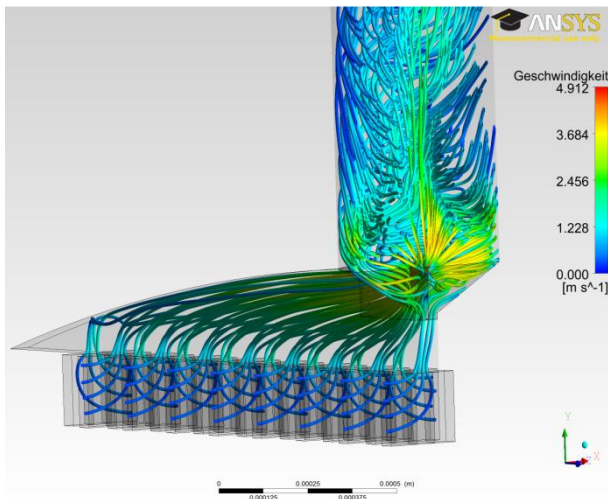


Abbildung 26: Strömungslinien im Interdigitalmischer. Die farbliche Codierung repräsentiert die Geschwindigkeit der Strömungslinien.

MISCHGESCHWINDIGKEIT

Zur Ermittlung der Mischgeschwindigkeit wurde zunächst das sogenannte Mischresiduum $r^{[31]}$ bestimmt:

$$r = \frac{1}{A} \iint_{(S)} |x_i(y, t) - x_{i,max}| dA, \quad 1$$

wobei A die Querschnittsfläche des Mischers, $x_i(y, t)$ der Massenbruch der Spezies i an der Position y und zur Zeit t und $x_{i,max}$ der maximale Massenbruch der Spezies i nach vollständiger Vermischung ist. Mit Hilfe dieser Größe ist es möglich, den Fortgang der Durchmischung zu bestimmen. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die verwendeten Größen derart definiert, dass ein Mischresiduum von $r = 0,5$ vollständig unvermischte Fluide beschreibt und ein Mischresiduum von $r = 0$ für eine vollständig vermischte Lösung steht.

Aufgrund der unterschiedlichen internen Volumina der untersuchten Mikromischer war es weiterhin notwendig, eine entsprechende Vergleichsgröße zu verwenden. Hierzu fand die Mischzeit Verwendung. Als Zielvorgabe wurde eine 95%ige Durchmischung festgelegt. Mit der folgenden Gleichung konnte die Zeit t_M bestimmt werden, bis diese Mischqualität erreicht wurde:

$$t_{M,95\%} = t_R \cdot s_{95\%},$$

2

Die relative Strecke, die bis zur Erreichung einer 95%igen Durchmischung benötigt wird, wird durch $s_{95\%}$ repräsentiert und t_R gibt die Raumzeit des Mixers an.

Die ermittelten Mischzeiten für die verschiedenen Mixer bei unterschiedlichen Initiator zu Monomer-Verhältnissen sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass der Interdigitalmischer sowie der 300 μm Raupenmischer die kürzesten Mischzeiten aufweisen, wobei hier erneut auf die numerischen Probleme beim Interdigitalmischer hingewiesen sei. Die Mischzeiten der beiden Mixer liegen zwischen 1 und 200 ms.

Der ST-Mischer und der 600 μm Raupenmischer ermöglichen Mischzeiten im Bereich von etwa 5 bis 250 ms. Die kurzen Mischzeiten des ST-Mixers erscheinen zunächst ungewöhnlich, da der Mischer Kanalweiten bis zu 1200 μm aufweist. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Einbauten einerseits die effektive Kanalweite auf bis zu 300 μm verringern und andererseits die Konvektion fördern. Beide Effekte führen zu einer schnelleren Vermischung der Fluide.

Erwartungsgemäß werden beim Y-Mischer, beim 1200 μm Raupenmischer und beim Schikanenmischer relativ lange Mischzeiten gefunden. Diese Apparate erreichen Mischzeiten im Bereich von 50 bis 4000 ms.

Für alle untersuchten Mixer zeigt sich der Trend, dass die Mischzeiten bei Verringerung des Initiator zu Monomer Verhältnisses abnehmen. Aus den durchgeführten Untersuchungen kann nicht direkt abgeleitet werden, ob dies auf Verwirbelungen im Einlassbereich der Mixer oder numerische Probleme zurückzuführen ist. Vermutlich ist das beobachtete Verhalten auf eine Kombination beider Effekte zurückzuführen.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass sich der Interdigitalmischer und der 300 μm Raupenmischer am besten für die Durchführung der anionischen Polymerisation eignen sollten. Alle anderen Mixer weisen vermutlich zu lange Mischzeiten auf.

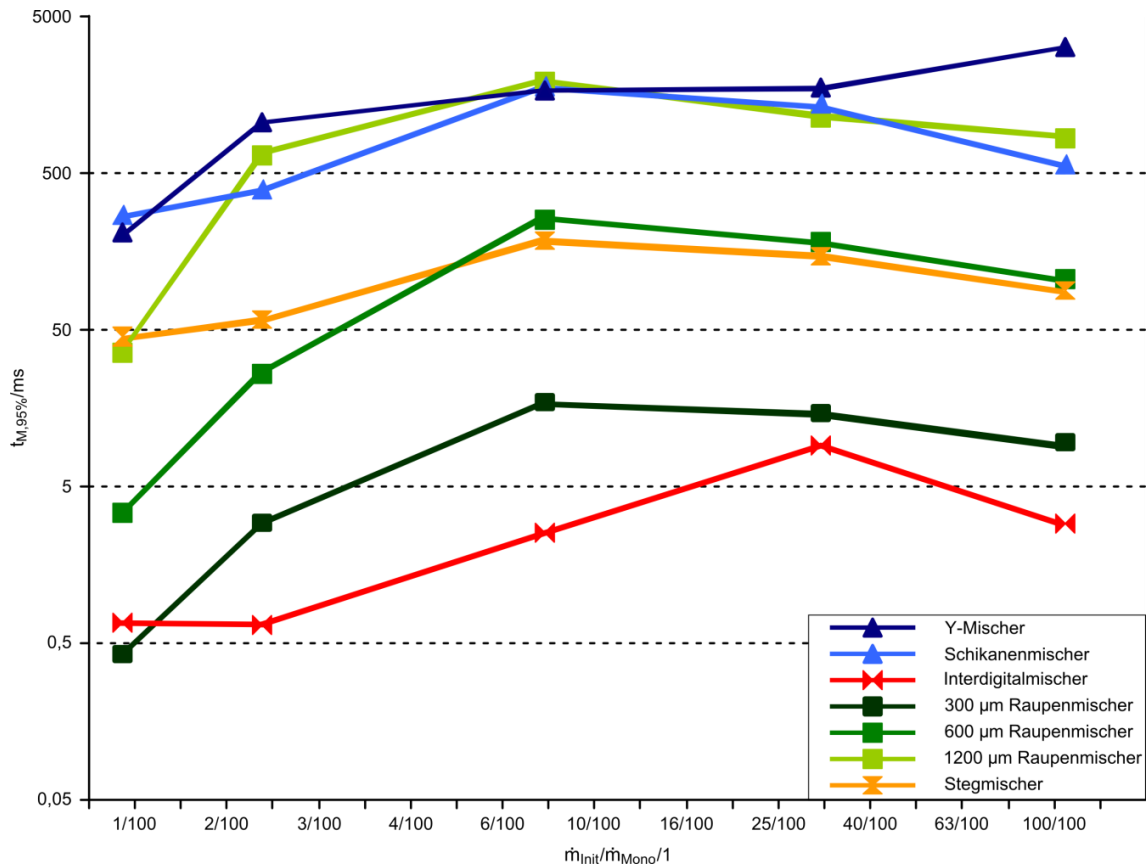


Abbildung 27: Mischzeiten der untersuchten Mikromischer in Abhängigkeit vom Initiator zu Monomer Massenstromverhältnis.

PRAKTISCHE EIGNUNG DER MISCHER

Anhand der durchgeführten Experimente kann die praktische Eignung der verschiedenen Mischer bewertet werden. Ausgehend von den CFD Rechnungen sollten der Interdigitalmischer und der Raupenmischer am besten für die kontinuierliche Durchführung der anionischen Polymerisation geeignet sein. Die Experimente zeigen allerdings, dass der SIMM für Polymerisationsreaktionen nur bedingt geeignet ist, da er sich während des Betriebs zusetzt. Dieses Problem existiert beim 300 µm Raupenmischer nicht. Aufgrund der größeren Kanäle ist dieser Mischer robuster und kann auch über einen längeren Zeitraum betrieben werden. Interessanterweise zeigen die Experimente, dass auch der ST-Mischer für den untersuchten Prozess geeignet ist. Die Mischzeiten dieses Mixers sind offensichtlich noch ausreichend, um enge PDIs zu gewährleisten. Zusätzlich ist dieser Mischer gegen Verstopfungen noch unempfindlicher als der 300 µm Raupenmischer.

Die ausreichende Mischleistung des ST-Mixers deutet daraufhin, dass eine Mischzeit im Bereich von etwa 150 ms ausreichend ist, um enge Molmassenverteilungen zu gewährleisten. Aus diesem Ergebnis kann abgeleitet werden, dass die eigentliche Reaktion durch weitere Prozesse verzögert wird.

Anhand der durchgeführten CFD-Kalkulationen ist es jedoch nicht möglich, diesen Prozess eindeutig zu identifizieren. Eine mögliche Ursache für die Verzögerung des Prozesses könnte der Zeitbedarf zur Dissoziation der Butyllithium-Cluster sein. Butyllithium Moleküle liegen in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Cyclohexan als Hexamer-Cluster und in polaren Lösungsmitteln als Tetramer-Cluster vor. Solange die BuLi Moleküle in Clustern vorliegen, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein stoßendes Styrol Molekül einen Initiierungsschritt eingetriggert, sehr hoch. Dies kann zum einen auf die sehr schnelle Startreaktion und zum anderen auf die hohe örtliche Dichte der BuLi Moleküle zurückgeführt werden. Erst nachdem alle Moleküle des Clusters mit einem Styrol Molekül reagiert haben, beginnt das Kettenwachstum. Ab diesem Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle Ketten mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wachsen, sehr hoch.

Weiterhin können die Eigenschaften des Lösungsmittels zur Verzögerung des Startprozesses beitragen. So ist bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln geringer ist, als in polaren. Während der Untersuchungen war das Butyllithium in Hexan oder Heptan gelöst, während das Styrol in THF vorlag. Solange die aktiven Kettenenden nun im unpolaren Lösungsmittel gelöst waren, verzögert sich das Kettenwachstum.

Ein Publikationsentwurf zur Untersuchung der verschiedenen Mikromischer ist diesem Bericht im Anhang beigefügt.

AP 2.4 ÖKOLOGISCHE BEWERTUNG

Ein aktuelles Konzept zur Umsetzung von Nachhaltigkeitsprinzipien bei chemischen Produktionsprozessen ist deren Prozessintensivierung (PI). Der Begriff wurde von Stankiewicz und Moulijn wie folgt definiert: „Process intensification consists of the development of novel apparatuses and techniques that, compared to those commonly used today, are expected to bring *dramatic* improvements in manufacturing and processing, substantially decreasing equipment-size/production-capacity ratio, energy consumption, or waste production, and ultimately resulting in cheaper, sustainable technologies.“^[32] Auch die „European Roadmap for Process Intensification“^[33] sieht in der PI Chancen auf Prozesse und Verfahren, die weniger Energie und Rohstoffe verbrauchen sowie geringere Emissionen und Abfälle verursachen (siehe Abbildung 28). In Hinblick auf ökonomische und soziale Aspekte der Nachhaltigkeit werden zudem geringere Produktionskosten, kürzere Markteinführungszeiten sowie eine sicherere Prozessführung erwartet.

Mikrostrukturreaktoren haben sich in den letzten Jahren als ein hilfreiches Werkzeug zur Prozessintensivierung chemischer Verfahren etabliert.^[34] Aufgrund ihres sehr hohen Oberflächen-/ Volumen-Verhältnisses bieten sie eine herausragende Wärmeaustauschleistung und einen Zugewinn an Prozesssicherheit, die zu einer verbesserten Prozesskontrolle bis hin zu einer inhärent sicheren Prozessführung bei gleichzeitig vermindertem Bedarf an Rohstoffen und Energie führen kann.

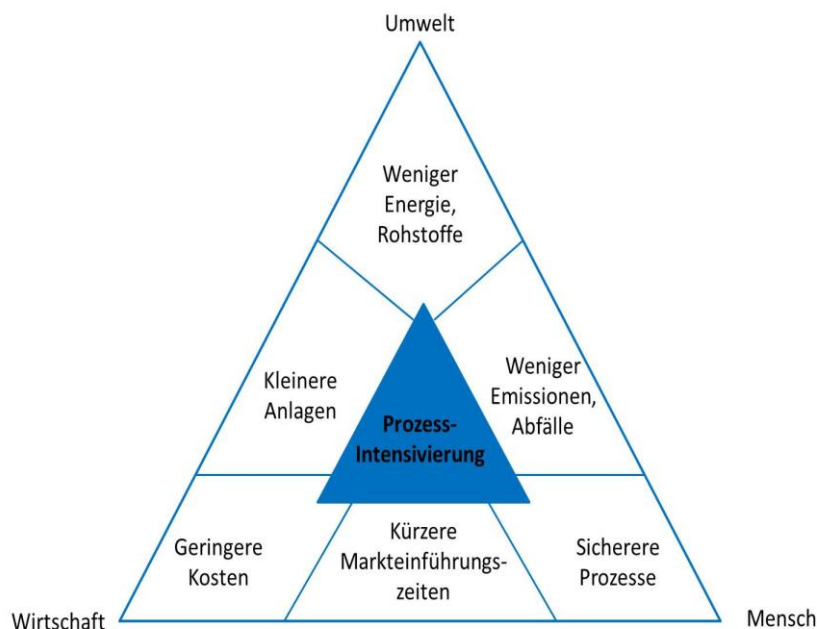


Abbildung 28: Zusammenhang zwischen PI und Nachhaltigkeit nach ^[35]

Ziel des Verbundvorhabens war es, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik zur Intensivierung der Herstellung organischer Halbleitermaterialien aufzuzeigen, die für

Anwendungen in den Bereichen der Polymersolarzellen- und OLED-Fertigung geeignet sind. Hiermit sollte insbesondere ein Beitrag zur Verbesserung der ökologischen Seite ihrer Herstellung geleistet werden.

Vor diesem Hintergrund wurde als Ergänzung zu den experimentellen Arbeiten forschungsbegleitend eine vergleichende Bewertung der ökologischen Aspekte der Reaktionsführung unter Batch-Bedingungen und alternativ kontinuierlich in einem mikroverfahrenstechnischen Prozess durchgeführt. Für beide Syntheseführungen wurden verschiedene Szenarien betrachtet und deren ökologische Auswirkungen mit Hilfe einer vergleichenden Ökobilanz quantifiziert.

Die Methodik der Ökobilanz zur Bewertung von Umweltbelastungspotenzialen von Verfahren oder Produkten ist international in den Normen DIN EN ISO 14040^[36] und 14044^[37] definiert. Die Bewertung erfolgte in Anlehnung an diese Normen im Rahmen einer vereinfachten Ökobilanz, die alle Prozessbausteine bis zum reinen Produkt berücksichtigt, jedoch nicht dessen weiteren (für alle alternativen Szenarien gleichen) Lebensweg. Auf eine Bewertung der Reaktorperipherie wurde verzichtet, da bereits in früheren Studien gezeigt werden konnte, dass deren Bereitstellung im Vergleich zu den Umweltbelastungspotenzialen während der Verwendungsphase nicht relevant ist.^[38]

Zur Erstellung der Sachbilanz und der Wirkungsabschätzung wurden die Software Umberto® v.5.5 (ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie und Umweltforschung, Heidelberg) sowie die Datenbank Ecoinvent® v2.1 (Swiss Centre for Life Cycle Inventories) genutzt. Die Auswertung erfolgte anhand von Umweltbelastungspotenzialen, die durch das CML in den Niederlanden vorgeschlagen wurden.^[39]

ZIEL UND UNTERSUCHUNGSRAHMEN

Ziel der vergleichenden Bewertung war es herauszufinden, ob:

- i) der geplante Transfer der anionischen Polymerisation in eine kontinuierliche Synthese dazu beitragen kann, dass die Herstellung polymerer Halbleitermaterialien mit geringeren Umweltbelastungen einhergeht.

Darüber hinaus wurde untersucht, welchen Einfluss:

- ii) die Wahl des Lösungsmittels während der Synthese und Aufarbeitung,
- iii) die Eduktkonzentration im Lösungsmittel,
- iv) die Wahl des Kühlmittels im Falle des Batch-Prozesses sowie
- v) der Volumenstrom bzw. die Auslastung der Pumpen im Falle der kontinuierlichen Prozessführung auf die ökologische Gesamtbilanz haben, um hieraus Rückschlüsse für die Planung der weiteren experimentellen Arbeiten ziehen zu können.

In allen Szenarien wurde aufgrund der sehr hohen Reaktivität der stark exothermen Polymerisationsreaktion von einem vollständigen Umsatz des Styrens ausgegangen. Als funktionelle Einheit diente 1 kg reines Produkt.

Die begleitende ökologische Bewertung wurde vor allem dazu genutzt, die Fortschritte in Hinblick auf die angestrebte Optimierung der Syntheseführung zur Darstellung von Block-Copolymeren zu bewerten.

SACHBILANZ

Als Datenbasis für die Bewertung fungierten eine Reihe von Szenarien, die verschiedene Prozessbedingungen für die Polymerisation von Styrol im Batch-Verfahren und alternativ kontinuierlich unter Einsatz der Mikroverfahrenstechnik beinhalten (siehe Tabelle 6). Diese berücksichtigen bspw. verschiedene Volumenkonzentrationen β des Styrols in der Reaktionslösung oder die Auslastung der NEMESYS-Spritzenkolbenpumpe über den Volumenstrom \dot{v} und die Möglichkeit einer parallelen Reaktionsführung durch die Steuerung von 7 Pumpenmodulen über eine gemeinsame Steuereinheit.

Entscheidende Vorteile der mikroverfahrenstechnischen Variante waren hierbei, dass die stark exotherme Reaktion statt unter Kühlung auf -78°C aufgrund der hohen Wärmeaustauschleistung der verwendeten Mikrostrukturreaktoren bei Raumtemperatur durchgeführt werden (siehe hierzu Abschnitt AP 3) und in höher konzentrierten Lösungen gearbeitet werden konnte.

Die Kühlung der Reaktionslösung im Batch-Ansatz erfolgte im Labormaßstab mit Hilfe einer *iso*-Propanol/Trockeneis-Mischung. Der Energiebedarf zur Kühlung der Reaktionslösung und die dafür erforderliche Menge an Trockeneis wurde anhand thermodynamischer Kenndaten berechnet. Hierbei konnte auf den Ecoinvent-Datensatz „Kohlendioxid flüssig, ab Werk [RER]“ zurückgegriffen werden. Die Bereitstellung von *iso*-Propanol wurde nicht mit berücksichtigt, da dieses nach Gebrauch der Mischung unverändert vorliegt und somit erneut eingesetzt werden kann.

In die ökologische Bewertung wurden somit die Vorketten i) der verwendeten Edukte Styrol und *n*-Butyllithium; ii) der Lösungsmittel Tetrahydrofuran, *n*-Heptan, *n*-Hexan, Ethanol, Methanol; des Schutzgases Argon; iv) die Bereitstellung elektrischer Energie (rühren, pumpen, destillieren) sowie Kühlenergie mit Hilfe von Trockeneis oder flüssigem Stickstoff; v) die Synthese selbst sowie vi) die Produktisolierung und vii) Entsorgung von Prozessabfällen einbezogen. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass alle verwendeten Lösungsmittel thermisch entsorgt werden, das Abfallprodukt Natriumchlorid aus der *n*-Butyllithium-Herstellung jedoch deponiert wird.

Szenario	Reaktions- führung	LM Nach- behandlung	Kühlung	Ansatzgröße [L] / \dot{v} [mL/min]	β [w%]
Batch 1 L, LM Ents, Styr 10 w%	Batch	Thermische Entsorgung	Festes Kohlendioxid	1 L	10
Batch 1 L, LM Rec, Styr 10 w%	Batch	Destillative Rückgewinnung	Festes Kohlendioxid	1 L	10
Batch 100 L, LM Rec, Styr 10 w%	Batch	Destillative Rückgewinnung	Flüssiger Stickstoff	100 L	10
μ R, LM Ents, 2 ml/min, Styr 10 w%	Konti	Thermische Entsorgung	keine	2 mL/min	10
μ R, LM Rec, 2 ml/min, Styr 10 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	2 mL/min	10
μ R, LM Rec, 2 ml/min, Styr 20 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	2 mL/min	20
μ R, LM Rec, 2 ml/min, Styr 30 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	2 mL/min	30
μ R, LM Rec, 10 ml/min, Styr 20 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	10 mL/min	20
μ R, LM Rec, 7*10 ml/min parallel, Styr 20 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	70 mL/min	20
μ R, LM Rec, 7*10 ml/min parallel, Styr 30 w%	Konti	Destillative Rückgewinnung	keine	70 mL/min	30

Tabelle 6: Bewertungsszenarien

Folgende Datensätze konnten hierfür als Sachbilanz-Datensatz aus der Ecoinvent-Datenbank herangezogen werden:

Styrol, ab Werk [RER]

Strommix [DE]

Tetrahydrofuran, ab Werk [RER]

Hexan, ab Werk [RER] bzw. Heptan, ab Werk [RER]

Ethanol aus Ethen, ab Werk [RER] bzw. Methanol, ab Werk [GLO]

Argon, flüssig, ab Werk [RER]

Kohlendioxid flüssig, ab Werk [RER] bzw. Stickstoff flüssig, ab Werk [RER]

Der Initiator n-Butyllithium wurde mit Hilfe folgender Datensätze modelliert:

Butanol, 1-, ab Werk [RER]

Lithiumchlorid, ab Werk [GLO]

Natriumhydroxid, 50% in H₂O, Produktionsmix, ab Werk [RER]

Prozessspezifische Inertstoffdeponie [CH]

In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist beispielhaft für ein Szenario das Petrinetzwerk (Software Umberto) dargestellt, mit dessen Hilfe die Sachbilanzierung vorgenommen habe.

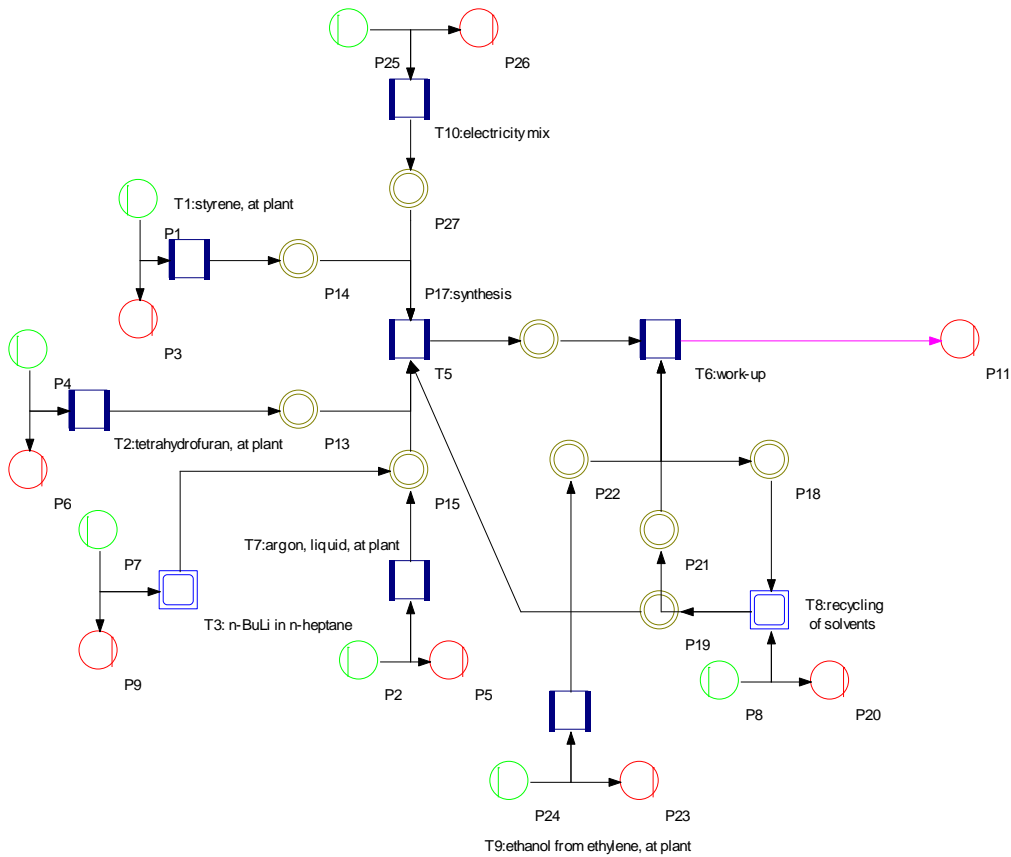


Abbildung 29: Stoffflussdiagramm in der Software Umberto, Szenario: kontinuierliche Synthese bei Raumtemperatur.

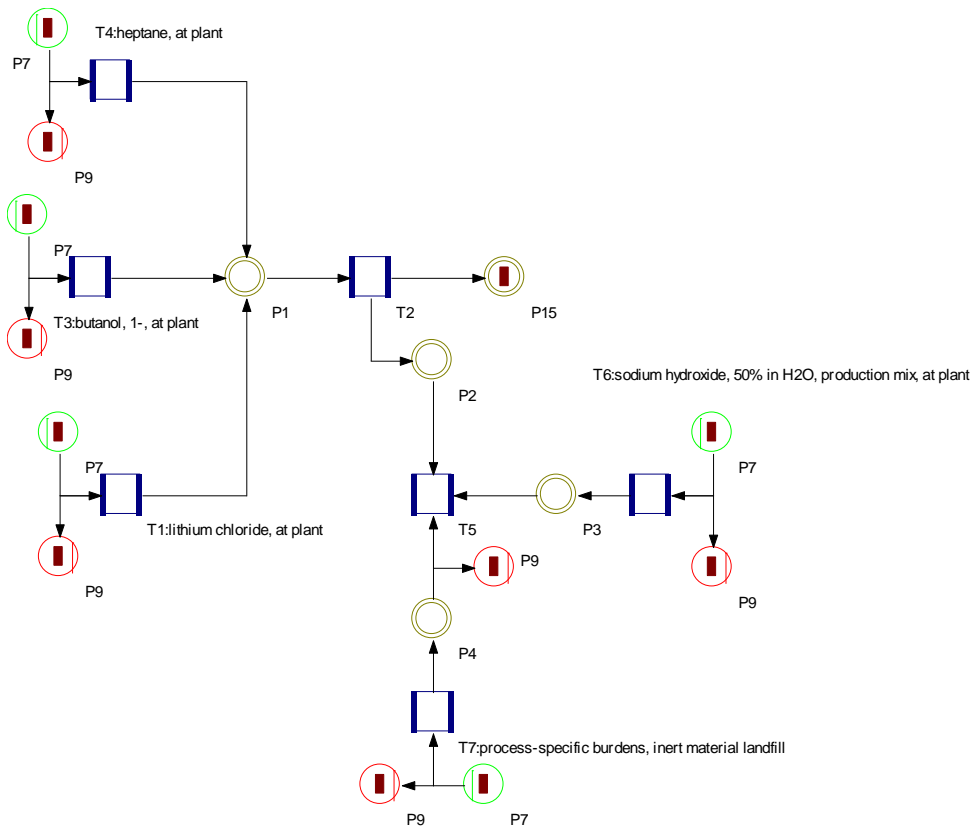


Abbildung 30: Stoffflussdiagramm in der Software Umberto, Sub-Netz: Bereitstellung von n-Butyllithium in n-Heptan.

WIRKUNGSABSCHÄTZUNG

Die Wirkungsabschätzung dient der Beurteilung der Größe und Bedeutung der Umweltwirkungen, die potentiell aus den Stoff- und Energieströmen der betrachteten Alternativen resultieren können.^[36] In diesem Schritt werden die Daten aus der Sachbilanz komprimiert, geordnet und erläutert sowie möglichen Folgen für die Umwelt zugeordnet. Im Anschluss an die Zuordnung der Stoff- und Energieströme zu spezifischen Wirkkategorien (Klassifizierung) erfolgt die Quantifizierung potentieller Umweltauswirkungen anhand von Wirkfaktoren (Charakterisierung).

Gemäß der von CML^[39] herausgegebenen Richtlinien einer problemorientierten Wirkungsabschätzung nach der besten verfügbaren Praxis wurden folgende Wirkkategorien berücksichtigt:

- Treibhauspotential (GWP)
- Potential zum Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP)
- Potential zum stratosphärischen Ozonabbau (ODP)
- Potential zur Bildung von Photooxidantien (POCP)
- Versauerungspotential (AP)

- Eutrophierungspotential (EP)
- Humantoxizitätspotential (HTP)
- Terrestrische Ökotoxizitätspotential (TETP)

Hierbei wurden für zwei Wirkkategorien, das Treibhauspotential (GWP) und das Humantoxizitätspotential (HTP), die Anteile der einzelnen Prozessmodule an der Gesamtumweltlast im Detail untersucht. Das GWP diene hierbei dazu, die Erwärmung der Troposphäre durch eine beeinträchtigte Wärmeabstrahlung der Erde infolge anthropogener Treibhausgasemissionen in die Atmosphäre zu modellieren. Das Treibhauspotential von Kohlendioxid dient als Referenz, die Potentiale anderer Treibhausgase werden in CO₂-Äquivalenten angegeben. Ihre Wirkung hängt von ihrer jeweiligen Lebensdauer ab. Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren auf CO₂-Äquivalente wurde der Zeithorizont von 100 Jahren gewählt. Da die Wirkkategorie GWP stark von Emissionen während der Verbrennung fossiler Rohstoffe zur Energiebereitstellung abhängt, ist sie ein guter Indikator für alle energiebezogenen Wirkkategorien.

Anthropogene Emissionen verursachen zudem Veränderungen im Naturkreislauf und können sich auf Grund ihres human- bzw. ökotoxischen Potentials schädlich auf Mensch, Tier und Pflanze auswirken. Das HTP beinhaltet bspw. die Exposition des Menschen mit Substanzen toxischer Wirkung durch Inhalation aus der Luft und über die Aufnahme mit Trinkwasser und Nahrung. Grundlagen zur Bestimmung der HTP bieten Grenzwerte wie z.B. der MAK-, MIK- oder NOEL-Wert eines Stoffes. Die Äquivalenzfaktoren dieser Wirkungskategorien beziehen sich auf die Referenzsubstanz 1,4-Dichlorbenzol. Als Untersuchungszeitraum wurden wiederum 100 Jahre gewählt. Berücksichtigt wurden bspw. die Toxizitätspotentiale von Schwermetallen wie Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom (III), Chrom (VI), Quecksilber, von Anorganika wie z.B. Ammoniak, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Stickoxiden sowie die von Organika wie z.B. Benzo(a)pyren, Benzol, Hexachlorbenzol oder polychlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Referenzsubstanz ist 1,4-Dichlorbenzol.

DARSTELLUNG AUSGEWÄHLTER ERGEBNISSE ANHAND DER WIRKKATEGORIE GWP

In einem ersten Schritt wurden die experimentellen Arbeiten unter diskontinuierlichen Bedingungen hinsichtlich ökologischer Kriterien untersucht. Hierbei zeigte sich schnell, dass die ursprünglich gewählte Kombination an Lösungsmitteln (THF, n-Hexan sowie Methanol zur Aufarbeitung) ungeeignet war, da sich die Lösungsmittel nach Gebrauch destillativ nicht ausreichend trennen lassen. Daher wurde frühzeitig entschieden, in weiteren Versuchen n-Butyllithium stattdessen in n-Heptan vorzulegen und für die Aufarbeitung Ethanol zu verwenden. Wird über eine destillative Trennung eine Wiederverwendung der

verwendeten Lösungsmittel möglich, so reduziert sich das resultierende GWP des Gesamtprozesses deutlich um ca. 70 % (siehe Abbildung 31). Bei der Kalkulation wurde angenommen, dass durchschnittlich 10 % der Lösungsmittel aufgrund von Verlusten (z.B. aufgrund der Volatilität von THF und Ethanol) während der Synthese und Aufarbeitung pro Zyklus neu zugeführt werden müssen.

Es zeigte sich zudem, dass die Bereitstellung des Trockeneises zur Kühlung der Reaktionslösung einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtbilanz hat. Um auszuschließen, dass es sich hierbei ausschließlich um einen Effekt handelt, der bei Synthesen im Labormaßstab auftritt und bei einem Vergleich im Produktionsmaßstab nicht relevant ist, wurde ein weiteres, hypothetisches Szenario betrachtet. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass 100 L Reaktionslösung über ein kryogenes System mit flüssigem Stickstoff auf die Reaktionstemperatur von -78°C gekühlt werden. Der Bedarf an Kühlmedium wurde erneut thermodynamisch berechnet. Die Analyse ergab, dass auch unter diesen Bedingungen die Kühlung des Reaktionsgemisches zur Vermeidung eines unkontrollierbaren Reaktionsverlaufes einen signifikanten Anteil von ca. 16 % am GWP haben wird (siehe Abbildung 31), der sich durch eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur vermeiden ließe.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Szenarien einer kontinuierlichen Synthese betrachtet. Hierbei wurden vor allem der Volumenstrom (2 mL/min auf 10 mL/min) und die Konzentration des Monomers in der Reaktionslösung (10, 20 und 30 w%) variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass:

- durch die Übertragung der anionischen Polymerisation von der diskontinuierlichen in die kontinuierliche Syntheseführung im Mikrostrukturreaktor und die dadurch mögliche Erhöhung der Reaktionstemperatur unter den gewählten Bedingungen eine deutlich Reduktion des resultierenden GWP von bis zu 50 % möglich wird.
- der Vorteil der großen Wärmeaustauschkapazität des Mikrostrukturreaktors genutzt werden sollte, um mit höher konzentrierten Lösungen zu arbeiten (vergleiche Abbildung 32, Balken 2, 3 und 4)
- im Labormaßstab zusätzliche elektrische Energie für die automatisierte Syntheseführung (ins. Pumpen) notwendig ist, die einen entscheidenden Anteil am Gesamtergebnis haben und dieses im Vergleich zur Synthese im Kolben verschlechtern kann (siehe Abbildung 32, 1. und 2. Balken von links). Dieses Ergebnis haben bereits frühere Untersuchungen gezeigt.^[40] Durch vollständige Auslastung der Geräte kann dieser Anteil allerdings bereits unter experimentellen Bedingungen deutlich reduziert werden (siehe Abbildung 32, 2. und 7. Balken von links). Die Energiemessungen zur Beurteilung von Laborsynthesen müssen daher sorgfältig geplant sein, da sie anderweitig die aus derartigen Vergleichen gezogenen Schlussfolgerungen verfälschen können.

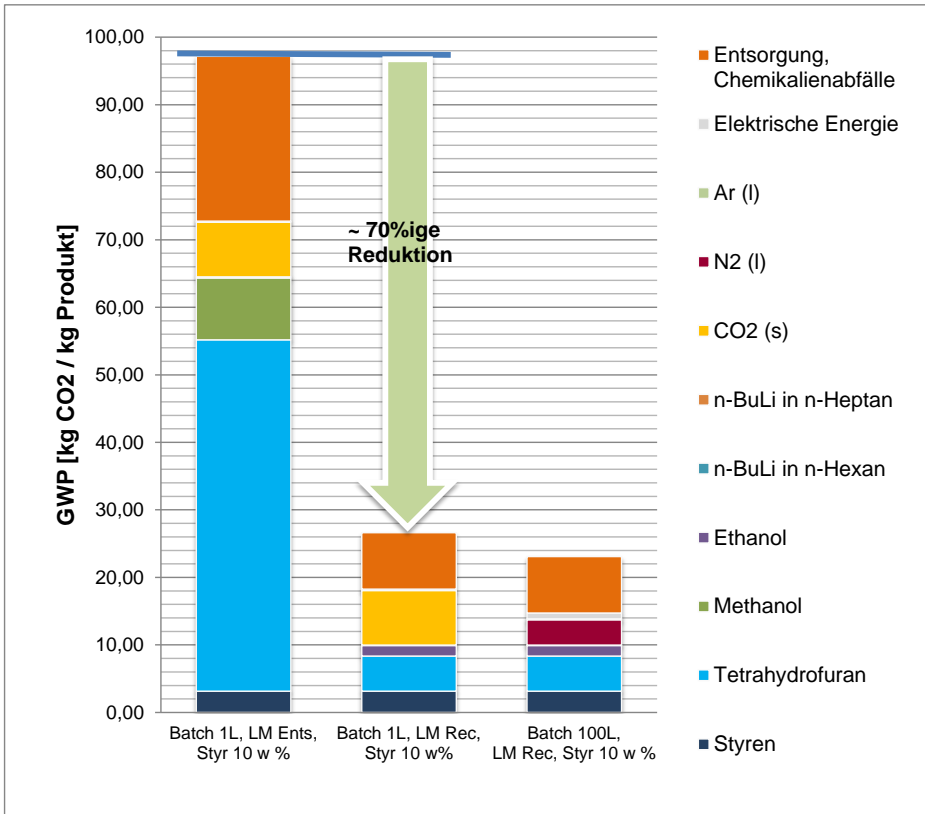


Abbildung 31: Vergleich des GWP für 3 Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter diskontinuierlichen Bedingungen.

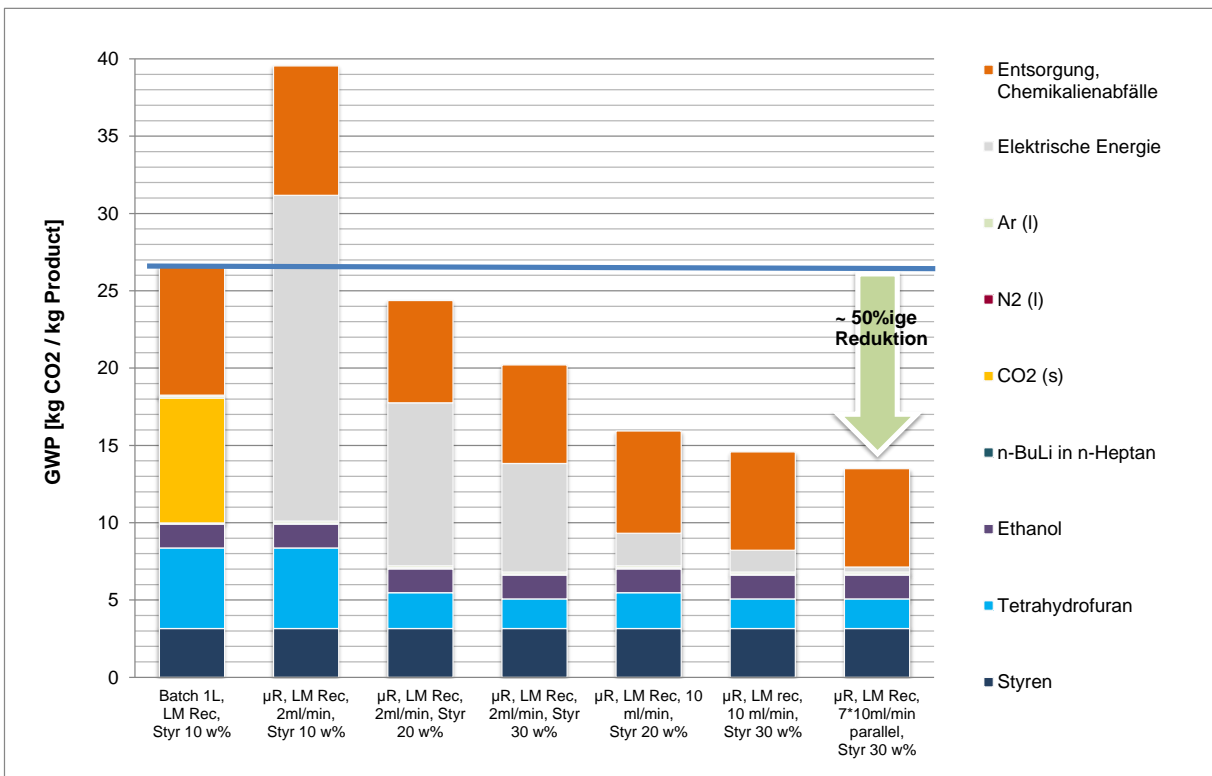


Abbildung 32: Vergleich des GWP für verschiedene Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter kontinuierlichen Synthesebedingungen im Mikrostrukturreaktor und Vergleich mit diskontinuierlicher Alternative.

DARSTELLUNG AUSGEWÄHLTER ERGEBNISSE ANHAND DER WIRKKATEGORIE HTP

In Abbildung 33 sind zudem, zusammengefasst in einer Grafik, die Ergebnisse der vergleichenden Bilanzierung der betrachteten Szenarien in Hinblick auf das resultierende Humantoxizitätspotential dargestellt. Werden die verwendeten Lösungsmittel nicht redestilliert, dominiert die Bereitstellung von THF die Wirkpotentiale in dieser Kategorie. Darüber hinaus hat auch die Bereitstellung von Trockeneis zur Kühlung der diskontinuierlichen Synthesen einen deutlichen Anteil, der durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff allerdings signifikant gesenkt werden kann. Insgesamt kann auch in dieser Umweltwirkungskategorie mit einer deutlichen Reduktion von ca. 80 % (bzw. 63 % bei einer hypothetischen Kühlung mit flüssigem Stickstoff) gerechnet werden, wenn die anionische Polymerisation kontinuierlich im Mikrostrukturreaktor bei höheren Volumenströmen (z.B. 10 mL/min) und höher konzentrierten Reaktionslösungen (20 oder 30 w%) durchgeführt wird.

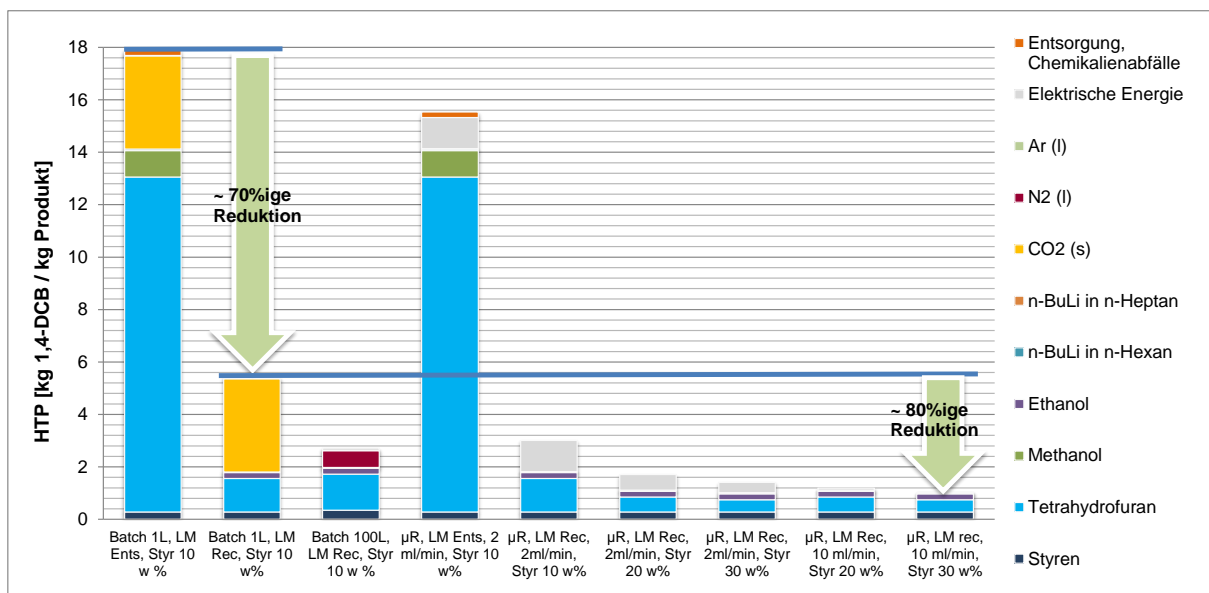


Abbildung 33: Vergleich des HTP für verschiedene Szenarien zur Polymerisation von Styrol unter kontinuierlichen Synthesebedingungen im Mikrostrukturreaktor und bei diskontinuierlicher Reaktionsführung.

AUSWERTUNG

Die vergleichenden Untersuchungen zu den ökologischen Auswirkungen verschiedener Verfahrensalternativen zur anionischen Polymerisation von Styrol haben gezeigt, dass sich durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor, die u.a. ein Arbeiten bei Raumtemperatur sowie in höher konzentrierten Lösungen erlaubt, zu ökologischen Vorteilen gegenüber der mit Trockeneis (bzw. über ein kryogenes System) gekühlten Batchsynthese führen kann. Hierbei sollte die Lösungsmittelwahl jedoch so erfolgen, dass eine destillative

Abtrennung und ein Wiedereinsatz erfolgen können. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen einer Sonderausgabe des Journals *Chem. Eng. Technol.* veröffentlicht.^[41]

Wie bereits erwähnt, wurden mehr Umweltwirkungskategorien ausgewertet, als in den vorhergehenden Abschnitten dargestellt wurden. Da sich im Vergleich zwischen den verschiedenen Umweltwirkungskategorien gegensätzliche Tendenzen in Bezug auf die ökologisch vorteilhafteste Synthesevariante ergeben können, die eindeutige Empfehlungen erschweren, wurden die Ergebnisse mit Hilfe eines Outranking-Verfahrens geordnet. Sie bieten gegenüber klassischen Ansätzen den Vorteil, dass keine Kompensation guter und schlechter Zielerfüllungsgrade erfolgt und somit keine Detailinformationen verloren gehen. Mit Hilfe von Outranking-Ansätzen können Alternativen durch direkten Vergleich bewertet und partiell geordnet werden. Sie schließen die Unvergleichbarkeit von Alternativen ein und strukturieren Daten daher mit Hilfe paarweiser Vergleiche der Kriterienausprägungen. So können sie auch widersprüchliche oder unvollständige Informationen auswerten. Das Ranking der untersuchten Alternativen erfolgte mit Hilfe der Software D-Sight und dem PROMETHEE-Verfahren^[42].

Die getesteten Wichtungen (Alternativen 1 – 3) der berücksichtigten Kategorien sind in Tabelle 7 dargestellt.

Kategorie	GWP	ADP	ODP	POCP	AP	EP	HTP	TETP
Wichtung Alt. 1 [%]	30	10	7,5	7,5	7,5	7,5	15	15
Wichtung Alt. 2 [%]	50	10	5	5	5	5	10	10
Wichtung Alt. 3 [%]	20	10	10	10	10	10	15	15

Tabelle 7: Wichtung der der Umweltwirkungskategorien im Rahmen des Outrankings

In Abbildung 34 ist das Ergebnis des Outrankings beispielhaft für die Wichtungsvariante „Alt. 1“ dargestellt. Hierbei bedeutet eine Rankingergebnis von „1“, dass diese Alternative das Zielkriterium einer geringen Umweltlast bezogen auf die funktionelle Einheit von 1 kg PS am besten erfüllt. Es zeigt sich, dass die Aussagen, die mit Hilfe der Umweltwirkungskategorien GWP und HTP gefunden wurden, auf die Mehrzahl der übrigen betrachteten Umweltwirkungskategorien übertragen werden können. Die Varianten „Alt. 2“ und „Alt. 3“ ergaben vergleichbare Ergebnisse.

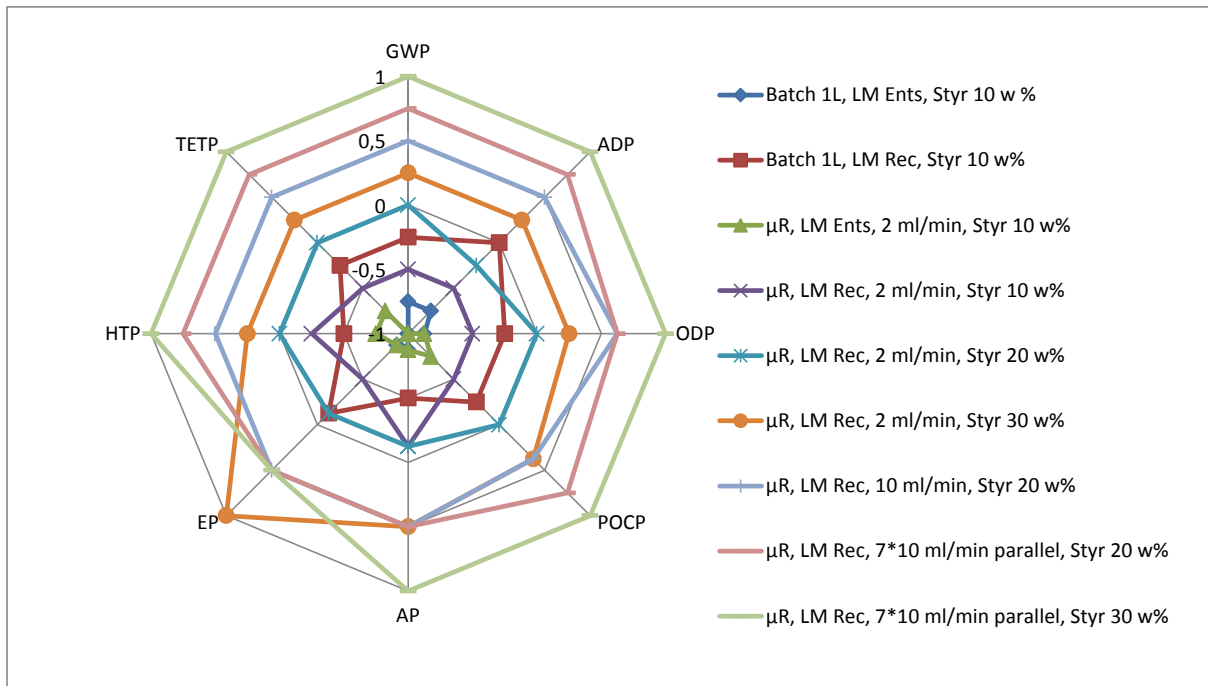


Abbildung 34: Ranking der Synthesealternativen (Wichtung nach Alt. 1) hinsichtlich ihrer resultierenden ökologischen Effizienz in verschiedenen Wirkkategorien (1 = vorteilhafteste Alternative) mit Hilfe des PROMETHEE-Verfahrens.

Eine Durchführung der anionischen Polymerisation von Styrol in einem kontinuierlichen Prozess im Mikrostrukturreaktor bei Raumtemperatur, einer hohen Konzentration von Styrol im Lösungsmittel THF und vor allem vollständiger Auslastung des verwendeten Pumpensystems, ist somit die ökologisch vorteilhafteste Variante von allen betrachteten Alternativen.

AP 2.5 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DEN BETRIEB IM MIKROSTRUKTURREAKTOR

Bevor die Durchführungen im mikrostrukturierten Mischer gestartet werden konnten, musste die Monomerlösung hergestellt werden. FREY und Mitarbeiter haben mit Massenkonzentrationen an Styrol in THF von 10 bis 20 % gearbeitet. Dies entspricht bei $\rho(\text{Styrol}) = 0,909 \text{ g/ml}$ und $\rho(\text{THF}) = 0,889 \text{ g/ml}$ einer Volumenkonzentration β von 10,2 bis 20,4 %. Das Lösungsmittel wurde entweder mit Spritzen oder per Kälteedestillation direkt in ein graduiertes Schlenkrohr überführt, welches anschließend mit einem Septum verschlossen wurde. Mittels Spritze wurde das gewünschte Volumen Styrol hinzugegeben.

Wie bei den Arbeiten im Batchbetrieb, musste auch im Mikroreaktor unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Dazu wurden die Spritzen fünfmal mit Argon gespült, wobei das Inertgas durch den Reaktor geleitet wurde. Nachdem jede Spritze mit Argon gefüllt war, musste das jeweilige Fluid aufgenommen werden. Die Spritzen mit THF zum Spülen wurden mit je 1 ml Flüssigkeit gefüllt, welche anschließend mit 2 ml/min durch den Reaktor gepumpt wurde, um die an den Wänden der Spritzen anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen. Diese Prozedur wurde insgesamt viermal wiederholt, bevor die Spritzen endgültig mit THF befüllt wurden. Selbiges wurde vor dem Befüllen der Monomerspritze durchgeführt. Aufgrund der hohen Reaktivität der Butyllithium-Lösung wurde auf ein Spülen der Spritzen mit Initiatorlösung verzichtet.

Vor jeder Reaktion wurden je 7,5 ml des reinen Lösungsmittels (THF) über beide Einlässe gleichzeitig mit 1 ml/min durch die Apparatur gepumpt, um noch verbliebene Verunreinigungen auszutragen. So präpariert konnte die Polymerisation gestartet werden.

Über die Steuerungssoftware der Pumpe wurde der Volumenstrom für jede Achse vorgegeben. Durch Variation des Verhältnisses der Volumenströme von Monomerlösung zu Initiatorlösung konnte auf einfache Weise verschiedene Molmassen generiert werden. Die Berechnung erfolgt analog zur Batch-Synthese, nur dass in diesem Fall mit Stoffströmen zu rechnen war.

Statt

$$n_I = \frac{m_{\text{Mono}}}{M_{\text{Poly}}} = \frac{V_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{Mono}}}{M_{\text{Poly}}}$$

wurde die durch Stoffströme erweiterte Beziehung

$$\dot{n}_I = \frac{\dot{m}_{\text{Mono}}}{M_{\text{Poly}}} = \frac{\dot{V}_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{Mono}}}{M_{\text{Poly}}} \quad \text{genutzt, wobei } \dot{V}_I = \frac{\dot{n}_I}{c_I} \quad \text{gilt.}$$

Da im Gegensatz zum Batchbetrieb das Monomer in Lösung eingesetzt wurde, musste dessen Konzentration in der Berechnung mit berücksichtigt werden.

Hierfür wurde die Volumenkonzentration $\beta_{\text{Mono}} = V_{\text{Mono}}/V_{\text{Mono+LM}}$ herangezogen. Demnach ergab sich für die Berechnung des Initiatorvolumenstromes folgende Gleichung:

$$\dot{V}_I = \frac{\dot{V}_{\text{Mono}} \cdot \beta_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{Mono}}}{c_I \cdot M_{\text{Poly}}}$$

Setzt man eine 1,525 molare Butyllithium-Lösung und eine 10%ige (V/V) Monomerlösung ein und möchte ein Polymer mit einer molaren Massen von 5.000 g/mol erhalten, so ergibt sich bei einem monomerseitigen Volumenstrom von 2 ml/min, mit $\rho_{\text{Styrol}} = 0,909 \text{ g/ml}$ ein Initiatorvolumenstrom von:

$$\begin{aligned} \dot{V}_I &= \frac{\dot{V}_{\text{Mono}} \cdot \beta_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{Mono}}}{c_I \cdot M_{\text{Poly}}} \\ \dot{V}_I &= \frac{2 \text{ ml} \cdot 0,1 \cdot 0,909 \text{ g} \cdot l \cdot \text{mol}}{1,525 \text{ mol} \cdot 5000 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot l} \\ \dot{V}_I &= 0,02384 \text{ ml} / \text{min} \end{aligned}$$

Nach Beginn der Polymerisation wurden die ersten 2 ml verworfen, bevor das Polymer aufgefangen wurde. Zum Quenchen wurde der Auslass der Verweilerstrecke direkt in 10 ml Methanol getaucht, welches vorher in einem mit Septum verschlossenen Schlenkrohr für 15 min im Ultraschallbad entgast wurde. Das Methanol wurde mittels Magnetrührer gerührt, um eine sofortige und vollständige Blockierung der aktiven anionischen Enden zu gewährleisten.

AP 3 TESTUNG DER VERSUCHSANLAGE

Nach dem Aufbau der Anlage wurden die vorgestellten Mikromischer auf ihre Eignung hin untersucht. Dies diente auch der Validierung der strömungsmechanischen Simulationsergebnisse.

Zur Generierung unterschiedlicher Molmassen wurde das Verhältnis von Monomer zu Initiator variiert. Außerdem wurde der Gesamtvolumenstrom verändert. Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein monomerseitiger Volumenstrom von 2 ml/min gewählt. Um die Vergleichbarkeit der Mischer untereinander zu gewährleisten, wurde der monomerseitige Volumenstrom konstant gehalten. Höhere Volumenströme hätten zum einen einen höheren Materialeinsatz und zum anderen den Einsatz druckstabiler Ventile und Glasspritzen erfordert, die mit deutlich höheren Finanzinvestitionen verbunden gewesen wären. Die prinzipielle Übertragbarkeit auf Volumenströme von bis zu 5 ml/min ist experimentell getestet worden. Die Realisierung von Volumenströmen von 10 ml/min (wie sie im Rahmen der ökologischen Bewertung empfohlen wurden) sollte somit nach einem Umbau des Systems machbar sein.

AP 3.1 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM INTERDIGITAL-MISCHER SSIMM MIT Ag/CU-LIGA-INLAY

Die ersten anionischen Polymerisationen im mikrofluidischen System wurden in einem Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-Mischelement durchgeführt. Das Tetrahydrofuran für die Monomerlösung wurde nach Methode D gereinigt. Für die erste Reaktion, CK013, wurde eine Monomerlösung mit einer Volumenkonzentration von Styrol in THF von 18,5 % eingesetzt. Als Initiator wurde die kommerziell erhältliche *n*-Butyllithium-Lösung unverdünnt (1,525 molar) verwendet. Während der Reaktion konnte im Auslassschlauch des Mikroreaktors eine Orangefärbung beobachtet werden, was auf eine erfolgreiche Polymerisation hindeutete. Nachdem alles Styrol aufgebraucht war, wurde der BuLi-Fluss unterbrochen und beidseitig mit THF (wasserfrei, mit Stabilisator) gespült. Doch zu diesem Zeitpunkt war der Mikroreaktor bereits verstopft. Dies äußerte sich dadurch, dass die Spritzen mit THF in der Führung der Pumpe verschoben waren und aus dem Auslass keine Flüssigkeit mehr tropfte. Es war weder möglich, mit Styrol- noch mit Initiatorlösung zu spülen. Ein manuelles Betätigen der Spülspritzen verursachte lediglich eine sehr leichte Tropfenbildung am Auslass. Um den Reaktor zu reinigen, wurde dieser demontiert. Das Mischelement wurde zunächst mit Toluol, anschließend mit Wasser gewaschen. Unter einem

Mikroskop wurde die Sauberkeit des Mischelements überprüft. Nach erfolgtem Zusammenbau konnte der Mikroreaktor, frisch gesäubert, für die nächsten Reaktionen verwendet werden.

In Tabelle 8 sind die genauen Bedingungen für die Synthesen aufgezeigt, die im Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Mischelement durchgeführt wurden.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	β (ST in THF) in %	c(BuLi) in mol/l	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min	THF (Spülen)
CK013	2.400	18,46	1,525	0,5	0,0225	A
CK014	4.600	8,85	1,525	3	0,0347	A
CK015	7.300	8,89	1,525	2	0,0145	A
CK016	4.600	8,89	1,525	2	0,0233	A
CK017	4.600	8,89	1,525	2	0,0233	D
CK018	3.500	8,89	0,0915	2	0,5	D

Tabelle 8: Durchgeführte Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Inlay.

Um ein Zusetzen der Mikrokanäle, auch „*Clogging*“ genannt, zu verhindern, wurden die Volumenströme in den darauffolgenden Versuchen erhöht und eine Monomerlösung mit geringerer Volumenkonzentration von Styrol in THF verwendet. Dennoch wurden bei den Reaktionen CK014, CK016 sowie CK018 die Dosierspritzen noch während der Polymerisation in der Führung der Pumpe verschoben, was auf einen verstopften Reaktor hindeutete. Auch Spülen mit THF war nicht mehr möglich.

Der Reaktor musste stets geöffnet und das Mischelement gereinigt werden. Abbildung 35 zeigt das Mischelement im noch ungesäuberten Zustand.

Deutlich zu erkennen sind orange-weiße Ablagerungen vor dem Eingang der Mikrokanäle als auch in den Kanälen selbst, welche mit Wasser beseitigt werden konnten. Demnach muss die Substanz, die sich für ein Zusetzen der Mikrokanäle verantwortlich zeigte, wasserlöslicher Natur gewesen sein. Des Weiteren fiel auf, dass der Auslassschlitz des oberen Mischergehäuses, in dem das multilaminare Strömungsmuster zusammenfließt, durch weiße Ablagerungen gänzlich verstopft war. Die Prüfung auf alkalische Reaktion der Rückstände im Mischelement und im Schlitz mit Phenolphthalein war jeweils positiv. Es scheint sich also aller Wahrscheinlichkeit nach Lithiumhydroxid abgesetzt zu haben.

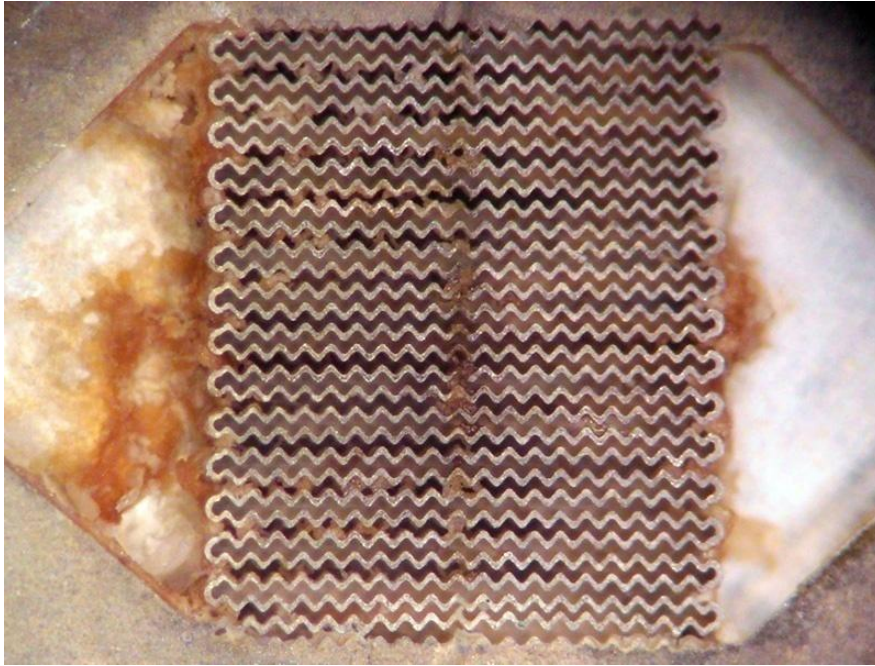


Abbildung 35: Ablagerungen im Mischelement

Der Einsatz von entstabilisiertem THF zum Spülen bewirkte, dass zumindest während der Polymerisation die Monomer- und die BuLi-Spritze nicht in der Führung verschoben wurden. Es war jedoch erneut zu beobachten, dass beim Spülvorgang die orange Farbe im Gegensatz zur Reaktion deutlich intensiver war und der Reaktor kurz darauf wieder blockiert war (CK017).

Während der Durchführungen der Versuche änderte sich die Intensität der Orangefärbung unregelmäßig, was eventuell auf den im Vergleich zum Monomer sehr viel geringeren Volumenstrom an *n*-Butyllithium zurückzuführen ist. Durch Verdünnen der Initiatorlösung wurde der Unterschied zwischen den Volumenströmen von vorher Faktor 86 auf Faktor 4 verringert. Dennoch setzte sich der Mikromischer noch während der Polymerisation zu und die Monomerspritze wurde in der Führung verschoben. Es konnte kein Produkt gewonnen werden. Die isolierten Proben der erfolgreich durchgeführten Synthesen wurden einer GPC-Analyse unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{\text{berechnet}}}$
CK013	2.400	15.300	1,90	6,26
CK015	7.300	21.600	2,51	2,96
CK016	4.600	10.100	2,27	2,22
CK017	4.600	7.500	1,64	1,65

Tabelle 9: GPC Ergebnisse der Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Ag/Cu-LIGA-Inlay

Wie schon zuvor bei den Batch-Synthesen sind die erhaltenen Molmassen der Proben deutlich höher, als sie laut Berechnung sein dürften und auch die Polydispersitätsindices sind mit 1,6 bis 2,5 erheblich höher. Da die Monomerspritze bei Probe CK016 in der Führung verschoben wurde, kann das Monomer-Initiator-Verhältnis nicht über die gesamte Polymerisation konstant gewesen sein. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Molmassenverteilung einen $PDI > 2$ erreichte. Im Vergleich zur Probe CK016 war der PDI bei CK017 deutlich kleiner und das resultierende Molekulargewicht rückte näher an den berechneten Wert heran. Diese Verbesserungen könnten auf den Einsatz von entstabilisiertem THF zum Spülen zurückzuführen sein.

AP 3.2 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM INTERDIGITAL- MISCHER SSIMM MIT EDELSTAHL-INLAY

Das Edelstahl-Mischelement besitzt im Gegensatz zum Ag/Cu-LIGA-Inlay minimal breitere Kanäle und eine sehr viel schmalere Kontaktzone. Ohne Einbußen bei der Mischeffizienz sollte hierdurch die Anfälligkeit zum Verstopfen sinken.

Die ersten in diesem Mikromischer durchgeführten Synthesen (CK026, CK030, CK031, CK032) wurden jedoch wiederum von einem Verstopfen der Mikrokanäle begleitet. Überraschend war, dass bei den Reaktionen CK030 bis CK032 keine Orangefärbung auftrat, was signalisierte, dass keine Polymerisation initiiert wurde. Als Grund stellte sich das nicht mehr wasserfreie THF heraus. Nach einem Wechsel zu einer frischen Flasche Tetrahydrofuran, ebenfalls wasser- und stabilisatorfrei, konnte diese Fehlerquelle behoben werden. Dabei kam dieses THF sowohl als Spülreagenz, als auch für die Herstellung der Monomerlösung zum Einsatz. Der Volumenstrom der Monomerlösung wurde mit 2 ml/min bei allen vier Versuchen beibehalten und durch Variation des Initiatorflusses die Molmassen zwischen 2700 und 7300 g/mol eingestellt. Um die Volumenströme denen der Monomerlösung noch weiter anzugleichen, wurde die Butyllithiumlösung verdünnt eingesetzt ($c(\text{BuLi}) = 0,04 - 0,15 \text{ mol/l}$). Die vorher verwendete Spritze mit 5 ml Volumen wurde daher gegen eine mit 25 ml Volumen ausgetauscht. Die meisten der folgenden Synthesen verliefen ohne Komplikationen. Es zeigte sich eine kontinuierliche Orangefärbung der Lösung in der Verweilerstrecke. Während der Polymerisation wurde die Initiatorspritze bei Versuch CK035 in der Führung verschoben. Die orangegelbe Farbe war im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Versuchen deutlich weniger intensiv, was darauf hindeutete, dass sich weniger aktive Styrolanionen gebildet hatten. Nach erneutem Spülen mit beidseitig je 7,5 ml wurde diese Reaktion wiederholt (CK036). Doch auch hier war nach 5 ml gequenchter Lösung aufgefallen, dass sich die Spritze mit Butyllithiumlösung leicht verschoben hatte. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei Probe CK040 gemacht.

In Tabelle 10 sind alle Versuche zusammengefasst, die im Interdigitalmischer mit Edelstahl-Mischelement durchgeführt wurden. Für die Synthesen, bei denen Polystyrol isoliert wurde, sind die Ergebnisse der GPC Analysen in Tabelle 11 angegeben.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	β (ST in THF) in %	c(BuLi) in mol/l	\dot{V} (Mono) in ml/min	\dot{V} (BuLi) in ml/min	THF für Monomer
CK026	4.500	9,64	0,153	2	0,253	D
CK030	2.700	9,09	0,153	4	0,792	E alt
CK031	2.700	9,09	0,153	2	0,396	E alt
CK032	2.700	9,09	0,153	3	0,594	E alt
CK033	4.500	9,09	0,0434	2	0,838	E
CK034	2.700	9,09	0,0434	2	1,396	E
CK035	7.200	9,09	0,0434	2	0,524	E
CK036	7.200	9,09	0,0434	2	0,524	E
CK037	3.700	9,91	0,03525	2	1,369	E
CK040	3.700	9,91	0,03525	2	1,369	E
CK041	2.700	9,91	0,0695	2	0,960	E
CK042	4.500	9,91	0,0695	2	0,576	E
CK043	7.300	9,91	0,0695	2	0,355	E

Tabelle 10: Durchgeführte Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Edelstahl-Inlay.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{\text{berechnet}}}$
CK033	4.500	6.000	1,36	1,32
CK034	2.700	3.000	1,33	1,10
CK036	7.300	26.900	1,19	3,70
CK037	3.700	8.900	1,21	2,41
CK040	3.700	10.000	1,26	2,70
CK041	2.700	5.300	1,24	1,96
CK042	4.500	11.700	1,42	2,60
CK043	7.300	7.900	1,96	1,08

Tabelle 11: GPC Ergebnisse der Synthesen im Interdigitalmischer SSIMM mit Edelstahl-Inlay.

Die Molmassenverteilungen konnten deutlich verengt werden, was die Polydispersitätsindices beweisen. Insbesondere für die Proben CK033, CK034 und CK043 verkleinerte sich zudem der Faktor, um den die erhaltenen Molmassen größer sind als die berechneten. Bei CK043 ging dies allerdings mit einer starken Verbreiterung der Molmassenverteilung einher. Der Grund hierfür könnte im größeren Unterschied der Volumenströme von Monomer- und Initiatorlösung liegen. Die tatsächliche Molmasse von CK036 ist um fast das Vierfache höher als geplant, die Initiatorspritze war jedoch wiederum in der Führung verschoben worden. Der geringe PDI von 1,19 impliziert, dass die Verschiebung der Initiatorspritze kontinuierlich und einheitlich gewesen sein muss. Die sauberen Peaks der GPC-Elugramme unterstreichen die Einheitlichkeit der Polymerproben. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 36 lediglich vier der erhaltenen Chromatogramme gezeigt.

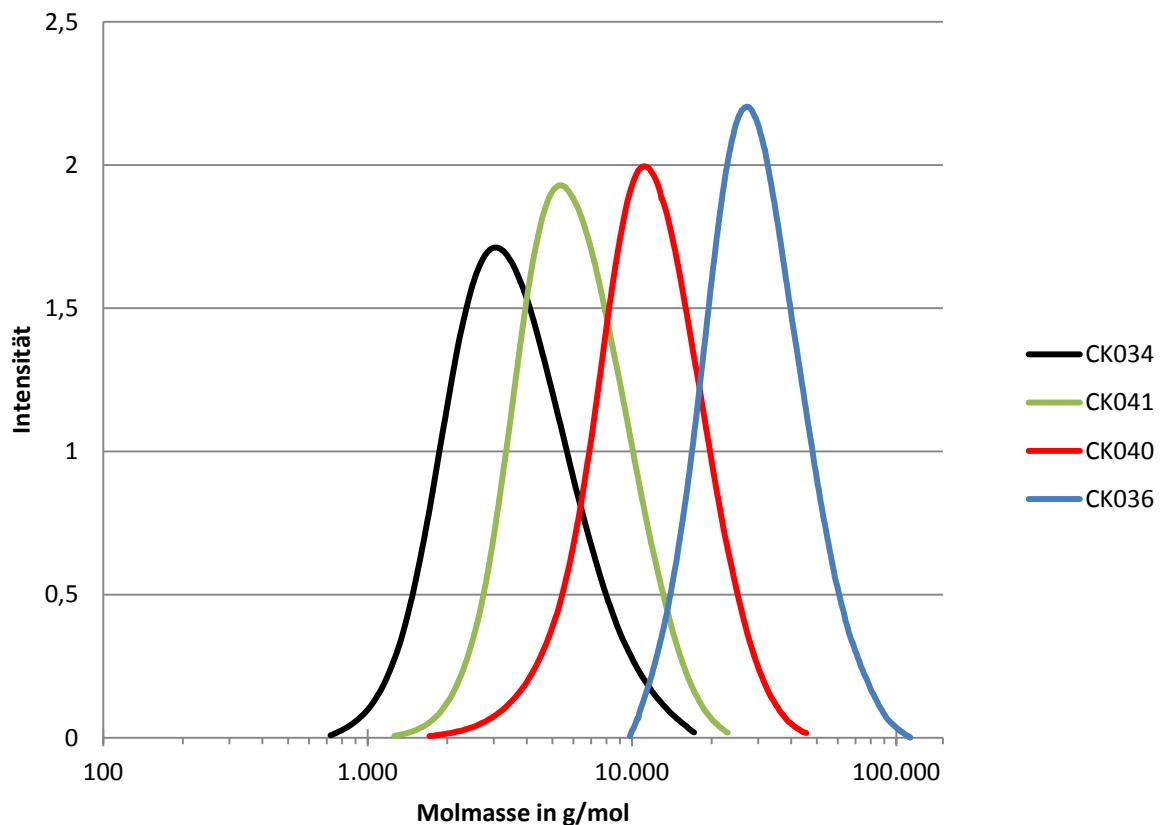


Abbildung 36: GPC-Elugramme einiger Polymerproben, die mittels Interdigitalmischer hergestellt wurden.

In Abbildung 37 sind die berechneten und die erhaltenen Molmassen der einzelnen Proben gegenübergestellt.

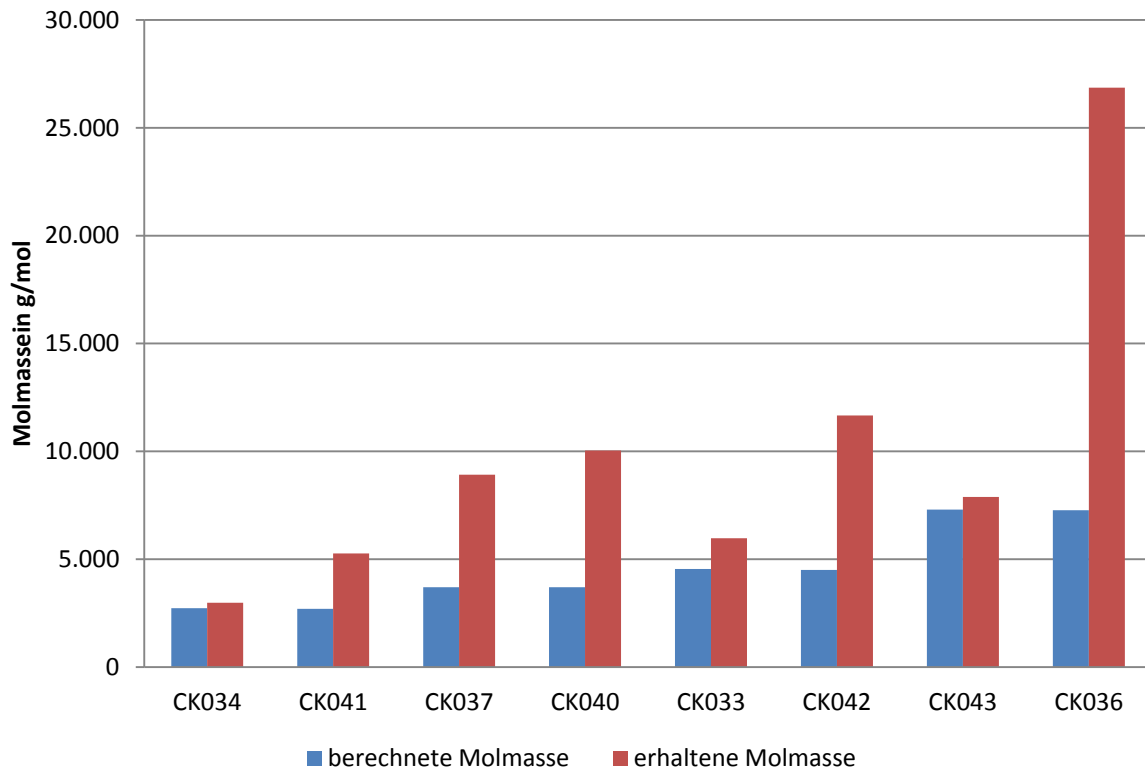


Abbildung 37: Berechnete und erhaltene Molmassen für die Durchführung im Interdigitalmischer.

Es ist zweifelsfrei festzuhalten, dass sich unterschiedliche Molmassen über die Variation des Verhältnisses von Monomer- zu Initiatorfluss herstellen lassen. Die erhaltenen Molmassen waren aber in allen Fällen höher als die berechneten. Um diese Abweichung vom idealen Verhalten auszugleichen, war es notwendig, den Volumenstrom an Initiator zu erhöhen und so das resultierende Molekulargewicht des Polymers zu reduzieren.

AP 3.3 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM SCHIKANENMISCHER

Aufgrund der im Vergleich zum Interdigitalmischer deutlich größeren inneren Abmessungen, sollte der Einsatz des Schikanenmischers MSLT nicht zu einem Clogging der Mikrokanäle führen. Nachdem zunächst die Machbarkeit der anionischen Polymerisation überprüft wurde, ohne das Polystyrol am Auslass zu quenchen (Versuch CK019), wurden die Reaktionen mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen gefahren. Die *n*-Butyllithiumlösung wurde sowohl unverdünnt (1,525-molar) also auch verdünnt eingesetzt. Die Bedingungen, unter denen die Polymerisationen stattfanden, sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	β (ST in THF) in %	c(BuLi) in mol/l	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min	THF zum Spülen
CK019	4.600	8,89	1,525	2	0,023	D
CK020	4.600	8,85	1,525	2	0,023	D
CK021	2.700	8,85	1,525	2	0,039	D
CK022	3.500	9,64	0,0915	2	0,550	D
CK023	2.100	9,64	0,0915	2	0,917	D
CK024	5.600	9,64	0,0915	2	0,344	D
CK025	8.400	9,64	0,0915	2	0,229	D
CK027	4.500	9,64	0,153	2	0,253	E
CK028	2.700	9,64	0,153	2	0,422	E
CK029	9.000	9,64	0,153	2	0,127	E

Tabelle 12: Durchgeführte Synthesen im Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH.

Die Glaskonstruktion dieses Mischers erlaubt jederzeit eine visuelle Überprüfung der Reaktion. Während der Polymerisation konnte die intensive orangegelbe Farbe der Styrolanionen beobachtet werden. Eine einheitliche Färbung wurde frühestens nach der fünften Schikane festgestellt. Der Mischbereich davor war unregelmäßig gefärbt. Bei den ersten Versuchen mit unverdünnter Initiatorlösung bildeten sich nach dem Spülen mit entstabilisiertem THF im Kontaktbereich der beiden Fluidströme weiße Ablagerungen (vgl. Abbildung 38), die durch Spülen mit destilliertem Wasser gespült beseitigt werden konnten.

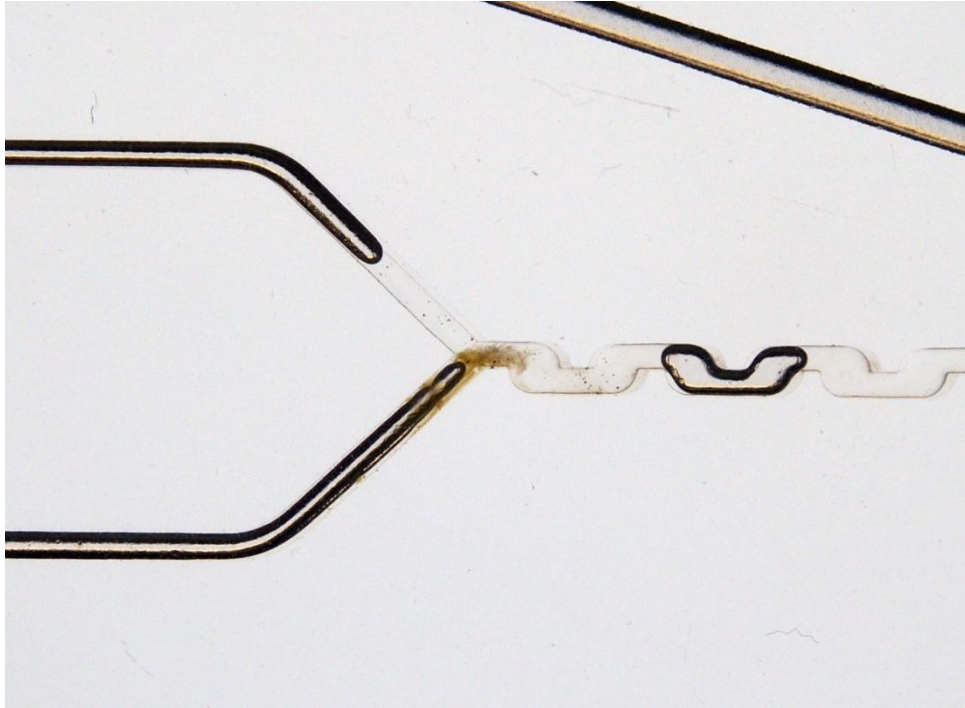


Abbildung 38: Polare Ablagerung im Kontaktbereich der beiden Fluide.

Um den Unterschied zwischen den Volumenströmen von Monomer- und Initiatorlösung zu verringern, wurden die Reaktionen CK022 bis CK029 mit verdünnter *n*-Butyllithiumlösung ($c(\text{BuLi}) = 0,09 - 0,15 \text{ mol/l}$) durchgeführt. Alle Versuche konnten hintereinander gefahren werden. Nach jeder Probe wurde ein Spülvorgang getätigt. Ein Zusetzen des Kanals wurde hierbei nicht beobachtet.

Betrachtet man das Verhältnis zwischen erhaltener und berechneter Molmasse, so fällt auf, dass der Unterschied zwischen beiden recht einheitlich ist. Bei den ersten beiden Synthesen CK020 und CK021 waren die Volumenströme der unverdünnten *n*-Butyllithiumlösung im Vergleich zum Monomerfluss um einen Faktor von bis zu 86fach verschieden. Durch den Einsatz von verdünnter Initiatorlösung und damit einem Angleichen der Fluidströme konnte jedoch keine signifikante Verbesserung der Molmassenverteilung beziehungsweise des Verhältnisses von erhaltener zu berechneter Molmasse gefunden werden. Um letzteres visuell besser erfassen zu können, wurden in Abbildung 39 für alle im Schikanenmischer synthetisierten Polymere die gefundenen und die berechneten Molmassen aufgetragen. Des Weiteren wurden dem Diagramm die Polydispersitätsindices für jede Probe überlagert.

Die GPC Analyse der isolierten Polymerproben ergab folgende Ergebnisse (vgl. Tabelle 13):

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{\text{berechnet}}}$
CK020	4.600	6.700	1,70	1,46
CK021	2.700	4.700	1,84	1,74
CK022	3.500	5.200	1,69	1,49
CK023	2.100	3.400	1,81	1,62
CK024	5.600	7.200	1,81	1,29
CK025	8.400	10.800	1,72	1,29
CK027	4.500	7.200	1,88	1,60
CK028	2.700	4.200	1,59	1,56
CK029	9.000	13.300	2,18	1,48

Tabelle 13: GPC Ergebnisse der Synthesen im Schikanenmischer MSLT von LTF GmbH.

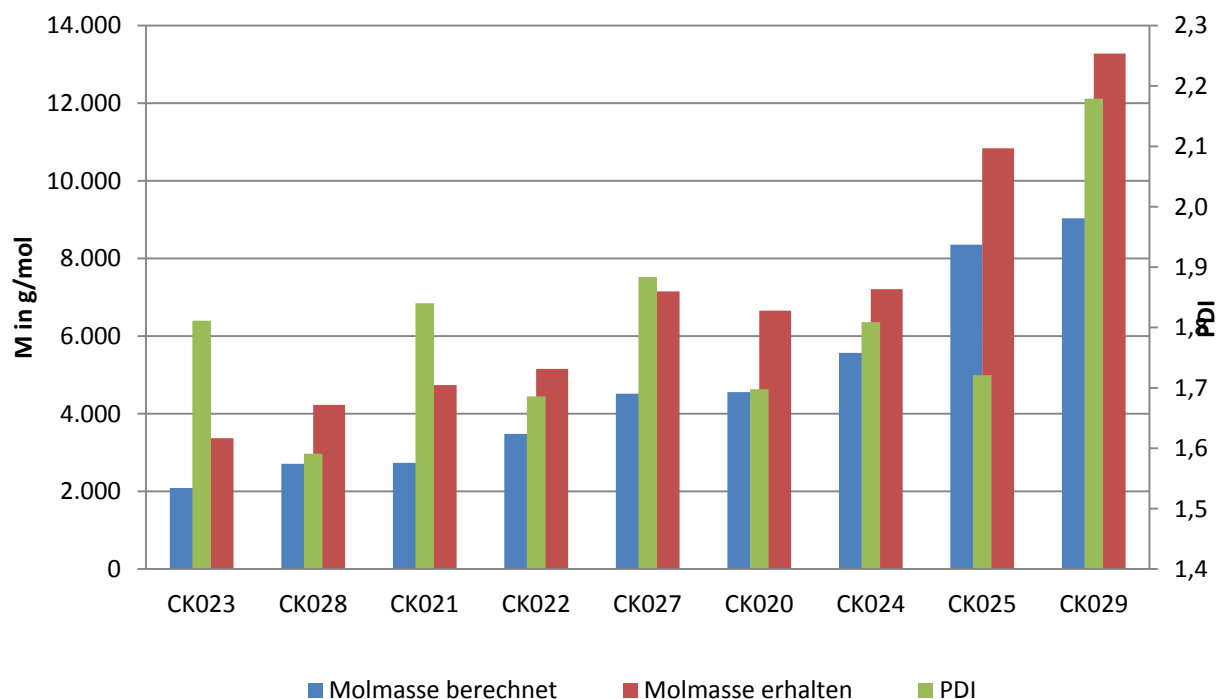


Abbildung 39: Berechnete und erhaltene Molmassen für die im Schikanenmischer hergestellten Polymere. Balken für Molmassen beziehen sich auf die linke Ordinate, Balken für PDI-Werte beziehen sich auf die rechte Ordinate.

Die mittels GPC bestimmten Molmassen liegen um einen relativ einheitlichen Faktor von durchschnittlich 1,50 höher als die berechneten. Trägt man beide Molmassen gegeneinander auf, so sollte sich eine Gerade ergeben, auf die eine lineare Regression angewendet werden kann. Dies ist in Abbildung 40 dargestellt.

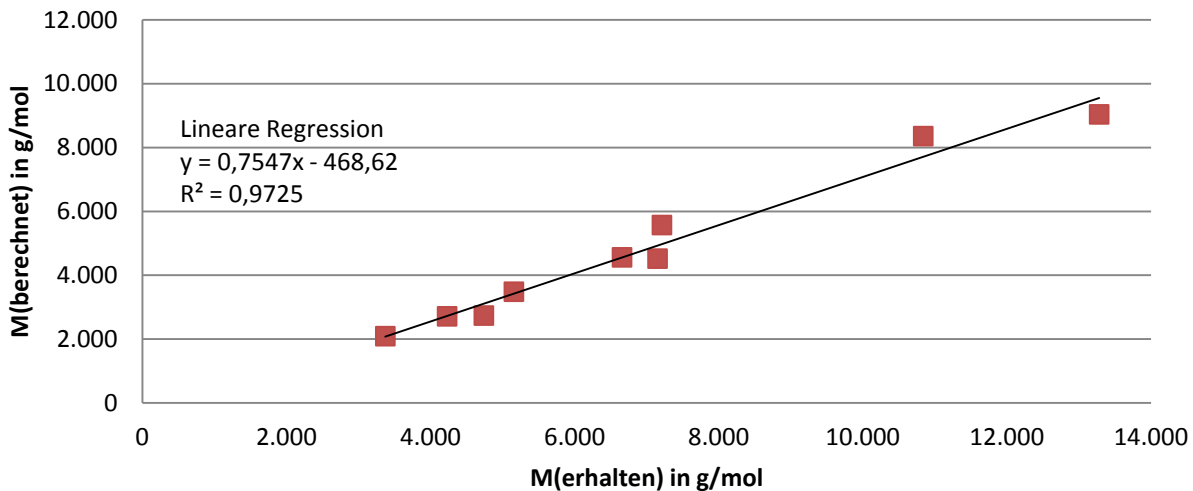


Abbildung 40: Berechnete Molmassen als Funktion der per GPC bestimmten Molmassen mit linearer Regression für die Proben CK020 bis CK029.

Das hohe Bestimmtheitsmaß von 0,9725 zeigt an, dass die berechneten Molmassen über das lineare Regressionsmodell gut mit den erhaltenen Molmassen erklärt werden können und damit ein nahezu funktionaler Zusammenhang besteht.

Einige der GPC-Elugramme sind in Abbildung 41 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Peaks deutlich breiter sind als bei den Synthesen im Interdigitalmischer. Der Grund dieser breiten Molmassenverteilung wird in der nicht ausreichenden Mischeffizienz des Schikanenmischers liegen (siehe hierzu AP 2.3), dessen Kanalbreite mit 1 mm relativ groß ist. Durch den mäanderförmigen Verlauf der Mischstrecke können in den Kurvenbereichen sogenannte Totzonen entstehen, die die Verweilzeitverteilung verbreitern. Ein solches Phänomen wirkt sich auch negativ auf die Molekulargewichtsverteilung aus.

Mit dem Schikanenmischer von LTF konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mehrere Synthesen hintereinander durchzuführen, ohne Probleme mit dem Zusetzen der Kanäle zu bekommen. Über die Verhältnisse der Volumenströme konnte die gewünschte Molmasse, zumindest unter Einbeziehung von Korrekturfaktoren, eingestellt werden. Insgesamt ist jedoch festzuhalten, dass die erreichten Polydispersitätsindices mit durchschnittlich 1,80 zu hoch waren und nicht der Zielgröße eines $PDI < 1,2$ entsprachen.

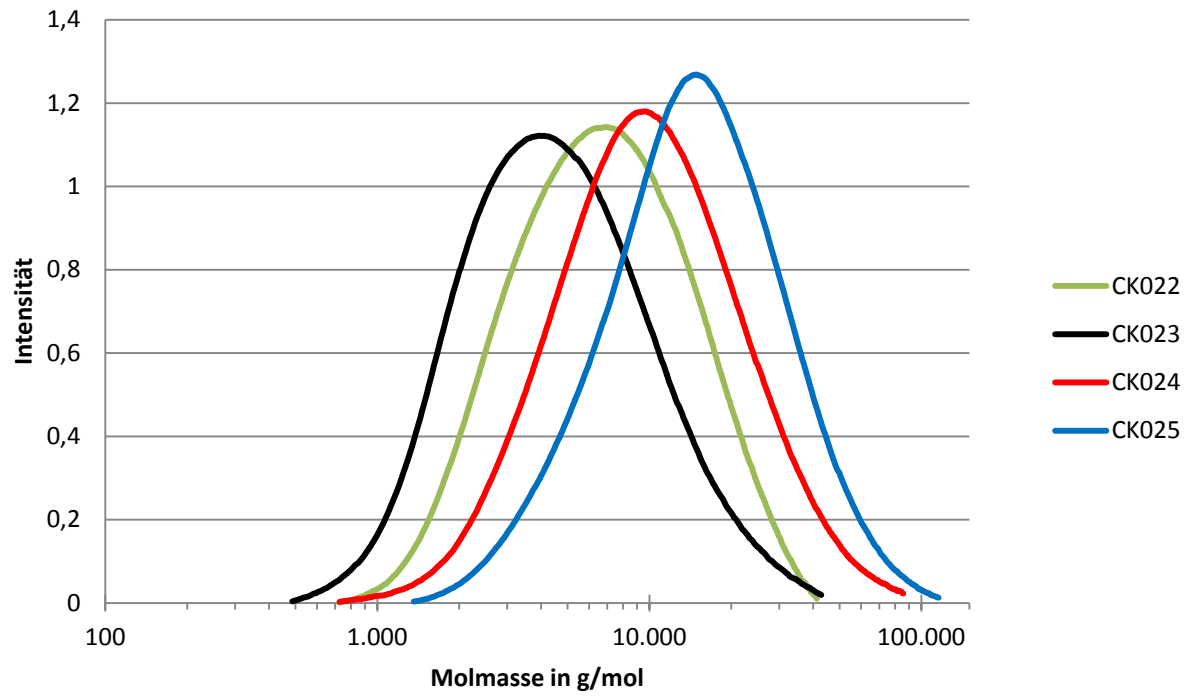


Abbildung 41: GPC-Elugramme einiger Polymerproben, die im Schikanenmischer hergestellt wurden.

AP 3.4 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM STEGMISCHER

Die Fertigung des Mikromischers aus Borosilikatglas ermöglicht auch beim Stegmischer VST 3-1 eine visuelle Kontrolle der Polymerisation, sodass eventuelle *Clogging*-Erscheinungen frühzeitig erkannt werden können. Der zusätzliche dritte Eingang wurde während der Versuchsdurchführung nicht benötigt und daher mit einem Blindstopfen verschlossen. Für alle Versuche wurde wasserfreies THF ohne Stabilisator verwendet und verdünnte Initiatorlösung ($c(\text{BuLi}) = 0,07 \text{ mol/l}$) eingesetzt. Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	$\beta(\text{ST in THF})$ in %	$c(\text{BuLi})$ in mol/l	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min
CK044	2.700	9,91	0,0695	2	0,960
CK045	4.500	9,91	0,0695	2	0,576
CK046	2.700	10,83	0,0655	2	1,113
CK047	4.500	10,83	0,0655	2	0,668

Tabelle 14: Durchgeführte Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.

Während der Polymerisationen war eine starke Wärmeentwicklung festzustellen. Das Tetrahydrofuran begann innerhalb des Reaktors zu sieden. Dies äußerte sich in einer Blasenbildung kurz nach der Kontaktierung der Fluide. Damit war eine durchgehende Vermischung der Flüssigkeit nicht mehr gewährleistet. Ein Verstopfen der Mikrokanäle wurde dennoch bei keiner Synthese beobachtet. Die Ergebnisse der GPC Analysen der isolierten Polymerproben werden in Tabelle 15 gezeigt.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	PDI	$\frac{M_n}{M_{\text{berechnet}}}$
CK044	2.700	6.000	1,14	2,22
CK045	4.500	18.200	1,32	4,04
CK046	2.700	5.800	1,11	2,15
CK047	4.500	15.000	1,23	3,33
CK052	2.000	3.400	1,07	1,70
CK054	4.000	15.500	1,16	3,86
CK056	6.000	35.100	1,20	5,85

Tabelle 15: GPC Ergebnisse der durchgeführten Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.

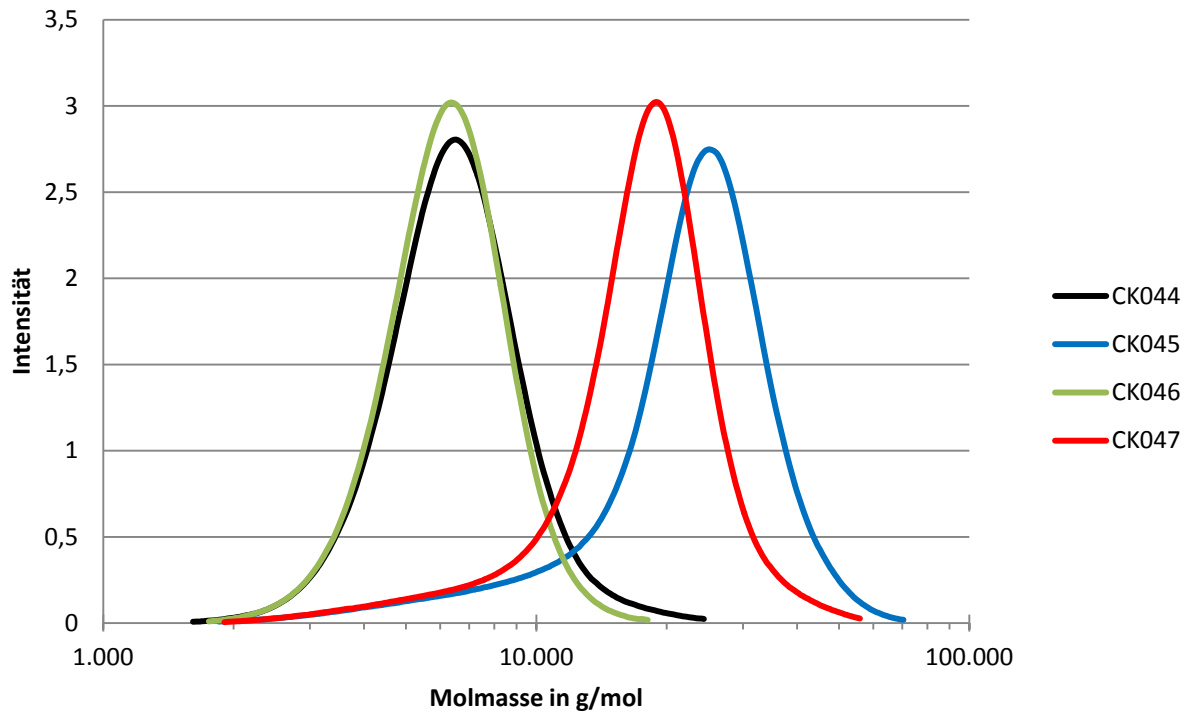


Abbildung 42: GPC-Elugramme der Polymerproben, die im Stegmischer hergestellt wurden.

Die Molmassenverteilungen waren gegenüber den Synthesen im Interdigitalmischer mit Edelstahl-Inlay noch enger. Die GPC-Elugramme bestätigen die Einheitlichkeit der Polymerproben (vgl. Abbildung 42). Des Weiteren war die Reproduzierbarkeit besser, wie in Abbildung 43 zu sehen ist.

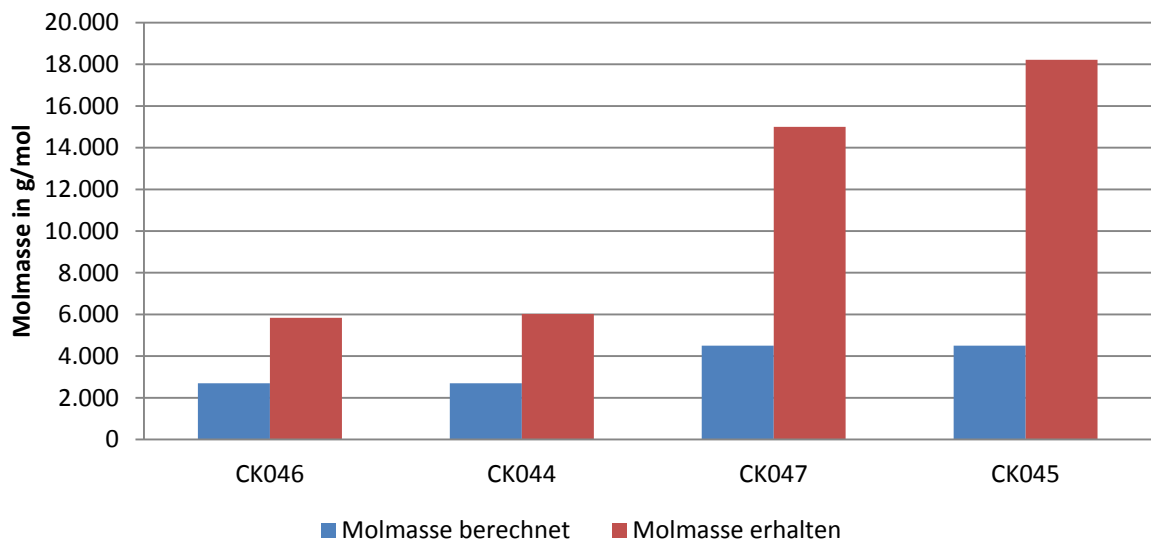


Abbildung 43: Berechnete und erhaltene Molmassen für die im Stegmischer hergestellten Polymere.

Für die Probe CK046 wurde außerdem ein MALDI-TOF MS Spektrum aufgenommen, um das Ergebnis mit dem der GPC Analyse zu vergleichen. In Abbildung 44 ist das MALDI-TOF MS Spektrum der Probe CK046 gezeigt.

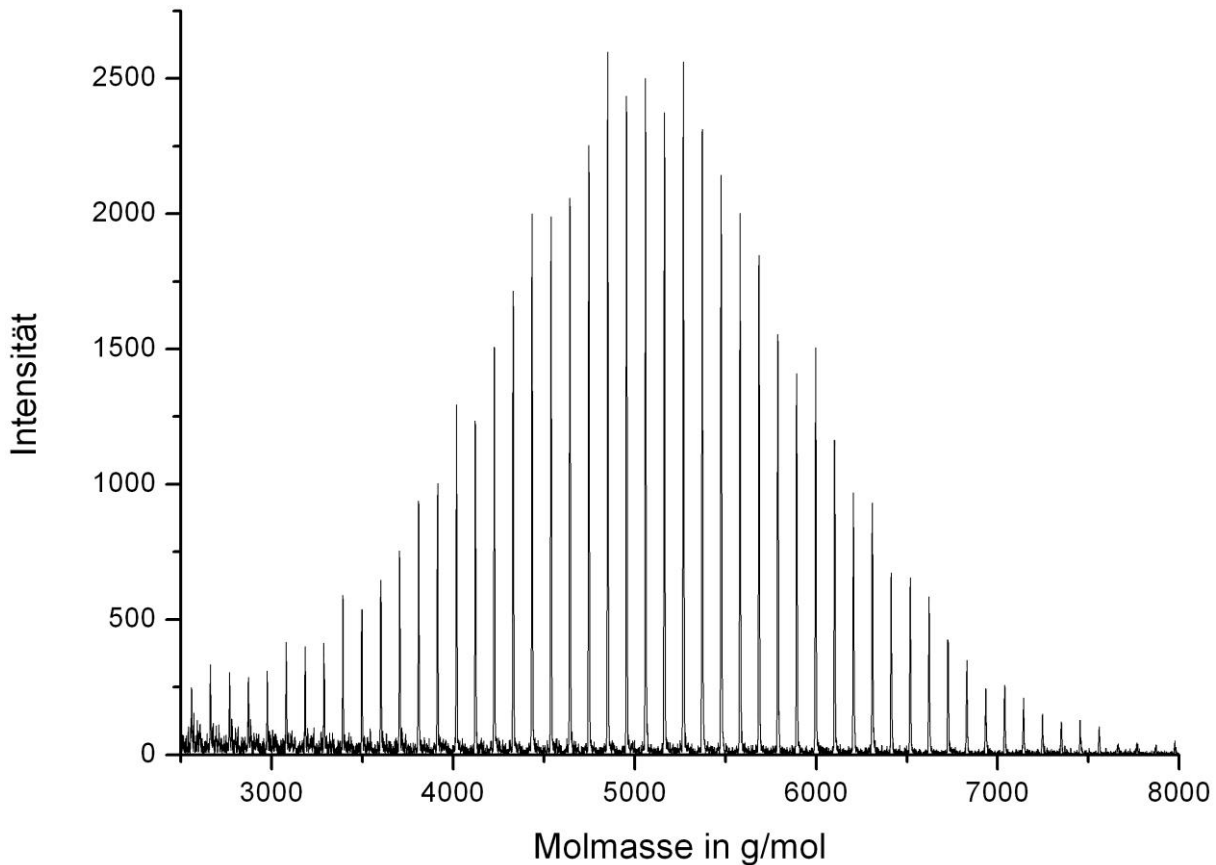


Abbildung 44: MALDI-TOF MS Spektrum der Probe CK046.

Der Abstand zwischen jedem Peak beträgt 104 g/mol. Dies entspricht dem Molekulargewicht einer Styroleinheit. Diese Analysenmethode kann auch zur Endgruppenbestimmung verwendet werden. Bei einer anionischen Polymerisation lagern sich Fragmente des Initiators, in diesem Fall eine *n*-Butyleinheit ($M = 57,12 \text{ g/mol}$) an das Makromolekül an. Das Ende der aktiven Polymerkette wird durch Quenchen mit Methanol mit einem Wasserstoffatom besetzt. Des Weiteren gilt zu beachten, dass das detektierte Molekulargewicht um die Molmasse des Silberkations aus dem eingesetzten Ionisierungsalz AgTFA erhöht ist. Für jeden Peak des MALDI-TOF Spektrums kann die Anzahl der Monomereinheiten überprüft werden. Von der Molmasse am Peakmaximum subtrahiert man die der Butyleinheit, des Wasserstoffatoms sowie des Silberkations. Dividiert man anschließend durch das Molgewicht des Monomers so muss sich eine ganze Zahl ergeben. Im vorliegenden Beispiel wurden stets ganze Zahlen erhalten und damit die Polymerstruktur *n*-Butyl — PS — H bestätigt. Mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie ist es zudem möglich, die mittleren Molmassen sowie die Molekulargewichtsverteilung zu bestimmen. Für

das Polystyrol CK046 wurde ein Zahlenmittel von $M_n = 3.920$ g/mol und ein Gewichtsmittel von $M_w = 4.350$ g/mol ermittelt. Allerdings neigt diese Analysenmethode dazu, grundsätzlich niedrigere Werte für M_n und M_w anzugeben. Die mit Polystyrolstandard kalibrierten GPC Daten gelten als verlässlichere Angaben.

Die resultierenden Molmassen der im Stegmischer VST 3-1 hergestellten Polymere lagen wieder deutlich über den berechneten Werten. Ein entscheidender Einfluss hierbei ist der Blasenbildung durch das Sieden des Lösungsmittels beizumessen. Sie verhindert eine gleichmäßige Vermischung der Flüssigkeiten. Da dieser Mischer sein multilaminare Strömungsmuster seriell erzeugt, ist ein kontinuierlicher Fluidstrom essentiell für die korrekte Ausbildung der Lamellen. Eine Unterdrückung der Gasbildung innerhalb der Mischstrecke sollte sich somit positiv auf die Polymerisation auswirken. So sollten sich die Molekulargewichte der gewünschten Polymere besser einstellen lassen und die Molmassenverteilungen noch weiter gesenkt werden. Denkbar ist hierfür eine passive Kühlung des Reaktorgehäuses, beispielsweise durch die Wärmeabfuhr mit Hilfe von Kühlkörpern aus Aluminium. Für weitere Untersuchungen wurde eine aktive Kühlung in einem Wasserbad gewählt, wodurch sich die Polymerisationstemperatur innerhalb des Mixers zuverlässig einstellen ließ.

Da außerdem bei allen in diesem Mischer durchgeführten Reaktionen kein Zusetzen der Mikrokanäle beobachtet wurde, war er prädestiniert für weitere Untersuchungen. Die Möglichkeit, über den dritten Eingang ein weiteres Reagens der Mischung hinzuzufügen, macht die Verwendung des Stegmischer für Stufensynthesen besonders interessant. So kann durch Zugabe eines zweiten Monomers auf einfache Weise ein Block-Copolymer erzeugt werden. Auch ist ein unmittelbares Quenchen der lebenden Polymere mit dem entsprechenden Agens in Betracht zu ziehen. Laufen Kettenstart, -wachstum und -abbruch in einem geschlossenen, chemisch inerten System ab, welches nur aus einem Bauteil besteht, werden spontane, ungewollte Abbruchreaktionen zurückgedrängt. Man vermeidet dadurch die Installation weiterer Mischelemente, die mit Fluidleitungen zu verbinden sind. Jede zusätzliche Verbindung erhöht die Gefahr der Undichtigkeit des Systems. Durch den Einsatz von kompakten Mixern, die mehrere Mischelemente in einem Gehäuse beinhalten, wird die Zahl der Verbindungen auf ein Minimum begrenzt. Dies wird mit dem *Split-and-Recombine*-Mischer VST 3-1 gewährleistet.

AP 3.5 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM RAUPENMISCHER

Im Gegensatz zum Stegmischer VST 3-1, der ebenfalls nach dem *Split-and-Recombine* Prinzip funktioniert, hat der Kanal des Raupenmischers einen um Faktor 4 kleinen Durchmesser. Somit sollte der diffusive Term bei der Vermischung größer sein und die Mischzeit kürzer. Dies hätte eine noch engere Molmassenverteilung zur Folge.

Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Probe	$M_{berechnet}$ in g/mol	β (ST in THF) in %	c(BuLi) in mol/l	$\dot{V}(Mono)$ in ml/min	$\dot{V}(BuLi)$ in ml/min
CK060	3000	10,04	0,089	2	0,684
CK061	3000	10,04	0,089	2	0,684
CK070	2900	10,12	0,0875	2	0,712
CK072	2000	10,32	0,095	2	0,988
CK077	5000	10,32	0,095	2	0,395

Tabelle 16: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer CPMM-R300/12 vom IMM Mainz.

Ein Sieden des Lösungsmittels war bei der Verwendung des Raupenmischers nicht zu beobachten. Auch ohne Kühlung im Wasserbad konnte die freigesetzte Reaktionswärme bei Raumtemperatur effizient abgeführt werden. Der Raupenmischer arbeitete ähnlich stabil wie der Stegmischer und war relativ unanfällig gegenüber Clogging. Die Ergebnisse der GPC Analysen werden in Tabelle 15 gezeigt.

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
CK060	3.600	3.800	1,07
CK061	3.500	3.800	1,07
CK070	4.000	4.300	1,07
CK072	3.700	4.000	1,09
CK077	6.000	6.600	1,10

Tabelle 17: GPC Ergebnisse der durchgeführten Synthesen im Raupenmischer CPMM-R300/12 vom IMM Mainz.

Wie aus den Ergebnissen der CFD-Simulationen hervorgegangen war, besitzt der 300 μm Raupenmischer eine der schnellsten Mischzeiten und sollte damit auch die einheitlichsten

Polymere generieren können. Tatsächlich konnten die Molmassenverteilungen gegenüber den Synthesen im Stegmischer nochmals verringert werden. Im Molmassenbereich unterhalb 10.000 g/mol waren die bisher niedrigsten Polydispersitätsindices erreichbar.

In Abbildung 42 sind einige GPC-Elugramme dargestellt, die die Einheitlichkeit der Polymerproben verdeutlichen.

Die erhalten Molmassen lagen nur noch leicht über den berechneten Werten. Im Vergleich mit den anderen mikrostrukturierten Mischern entsprachen die Molmassen im Raupenmischer am besten den Vorgaben.

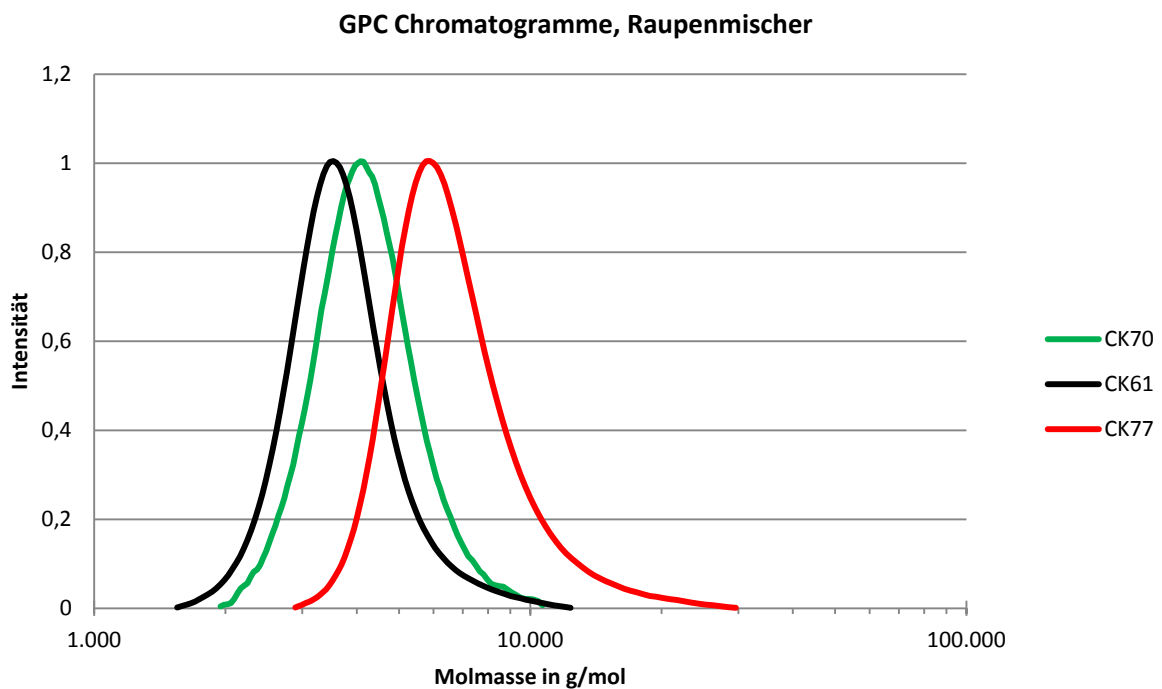


Abbildung 45: GPC-Elugramme der Polymerproben, die im Raupenmischer hergestellt wurden.

AP 3.6 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER POLYMERISATION

Eine weitere Überlegung bestand darin, die Temperaturabhängigkeit der Polymerisation im mikrostrukturierten Mischer zu untersuchen. Dazu wurde eine Versuchsreihe mit denselben Monomer- und Initiatorlösungen bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführt. Als Reaktor diente der Raupenmischer CPMM-R300/12, mit anschließender Verweilstrecke von 150 cm (1/16 Zoll, 0,5mm ID). Sowohl der Mischer als auch 120 cm der Verweilstrecke befanden sich im temperierten Wasserbad. Um in den wärmetransportlimitierten Bereich zu gelangen, wurde die Temperatur auf 50 °C erhöht. Der Siedepunkt von THF liegt bei 66 °C. Außerdem wurden Versuche bei 0 °C und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden mit Ethanol gequenchet.

Nach der Ausfällung und Trocknung wurden die Polystyrol-Proben per GPC untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 18 dargestellt sind.

Probe	Temperatur in °C	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
CK090	50	3.500	3.900	1,10
CK090A		6.200	6.900	1,11
CK090-2		8.300	9.200	1,10
CK091-2		32.400	49.200	1,52
CK090B		67.900	121.300	1,79
CK061	22	3.500	3.800	1,07
CK070		4.000	4.300	1,07
CK072		3.700	4.000	1,09
CK077		6.000	6.600	1,10
CK079		23.200	28.300	1,22
CK083	0	3.300	3.700	1,11
CK085		11.500	14.000	1,22
CK086		78.300	137.800	1,76

Tabelle 18: GPC Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer bei unterschiedlichen Temperaturen.

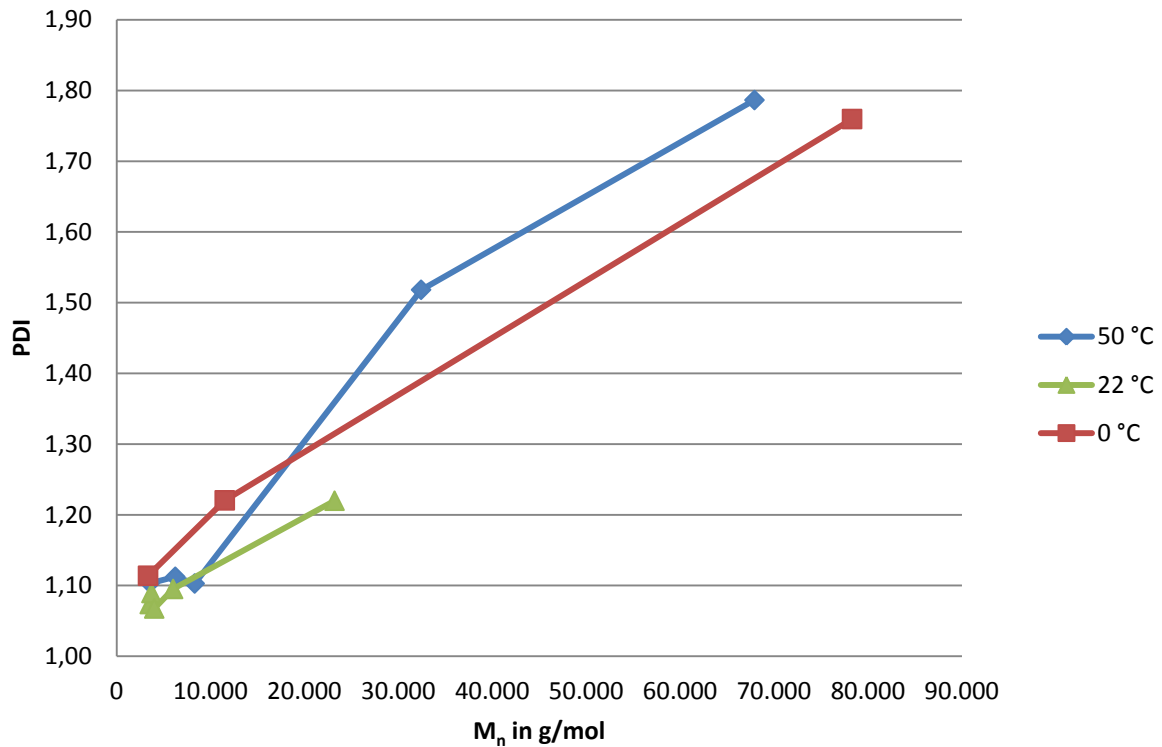


Abbildung 46: Polydispersitätsindices in Abhängigkeit von der Molmasse bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abbildung 46 sind für die jeweilige Temperatur die Polydispersitäten gegen die Molmassen aufgetragen.

Die engste Molmassenverteilung wurde für die Versuche bei Raumtemperatur erzielt. Für die unteren Molmassenbereiche < 10.000 g/mol sind bei allen Temperaturen aber nur marginale Unterschiede festzustellen. Allerdings steigen die PDIs sowohl bei den gekühlten als auch bei den beheizten Versuchen bei höheren Molmassen stärker an, als bei den bei RT durchgeführten Versuchen. Bei 50 °C Badtemperatur konnte die entstehende Reaktionswärme nicht mehr ausreichend abgeführt werden, sodass es innerhalb des Reaktors zum Sieden des Lösungsmittels kam, was wiederum negative Auswirkungen auf den Stofftransport hat.

Bei den Versuchen im Eisbad war bei hohen Molmassen kein vollständiger Stoffumsatz mehr gewährleistet, was sich als deutlicher Styrolgeruch nach dem Quenchen äußerte. Die Verweilzeit war in diesen Fällen nicht ausreichend.

Es ist also festzuhalten, dass für das gewählte Mikromischer-setup die Durchführung bei RT nahe am Optimum zu liegen scheint.

AP 4 UMSETZUNG DER LEBENDEN ANIONISCHEN POLYMERISATION IM MIKROSTRUKTURREAKTOR

Nach erfolgreicher Umsetzung der lebenden anionischen Polymerisation im Mikroreaktor, ging es im nächsten Schritt um die Kopplung zweier Styrolketten mit einem Quenchreagens. Damit sich zwei aktive anionische Ketten anlagern können, muss der *Linker* zwei funktionelle Gruppen besitzen, die jeweils mit einem elektrophilen C-Atom ausgestattet sind. Zu diesem Zweck wurden Verbindungen eingesetzt, die zwei Aldehyd-Gruppen besitzen. Wie in Abbildung 47 dargestellt, werden durch nukleophilen Angriff der Makroanionen auf die Carbonyl-C-Atome der Aldehyd-Gruppen die Bindungen geknüpft.

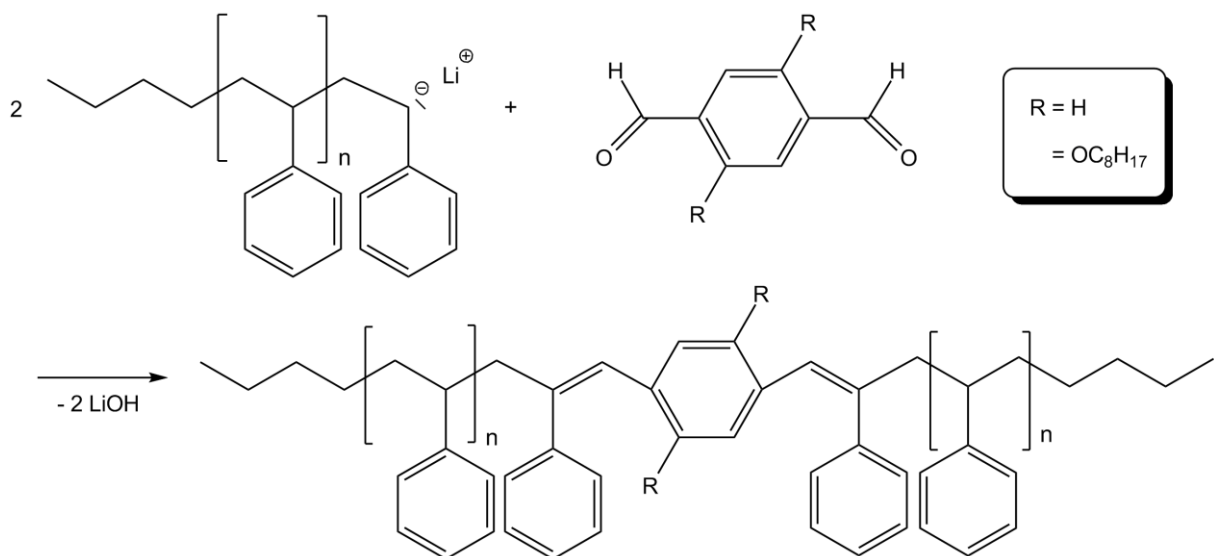


Abbildung 47: Quench der lebenden anionischen Polystyrolketten mit einem Dialdehyd.

Wie aus obiger Reaktionsgleichung hervorgeht, wurden sowohl Terephthalaldehyd ($\text{R} = \text{H}$) als auch 2,5-Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd zum quenchen verwendet. Nach anfänglichem Einsatz von reinem Terephthalaldehyd wurde aus Gründen der Analyse auf dessen Derivat mit zwei Alkyloxy-Ketten gewechselt. Der Vorteil des letztgenannten ist die Möglichkeit, per $^1\text{H-NMR}$ dessen Einbau in das Polymergerüst zu überprüfen, was bei reinem Terephthalaldehyd NMR-spektroskopisch sehr schwierig ist. Die Wasserstoff-Atome der CH_2 -Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoff-Atom der Ether-Gruppierung ergeben charakteristische Signale im Bereich von 4 bis 4,5 ppm. Die Signale der Aldehyd-Protonen liegen oberhalb von 10 ppm.

AP 4.1 OLIGOMERISIERUNG VON STYROL UND ANSCHLIEßENDE BLOCKIERUNG MIT 2,5-BIS(OCTYLOXY)-TEREPHTHALALDEHYD

Die Durchführung erfolgte analog der Homopolymerisation von Styrol, nur dass diesmal nicht mit Alkohol gequencht wurde, sondern mit dem *Linker*, welcher gelöst in THF vorlag. Um Abbruchreaktionen aufgrund von Verunreinigungen zu minimieren, wurde das Quenchreagens im Überschuss eingesetzt.

Folgende Beziehungen wurden zur Berechnung der Menge an Styrol bezogen auf eine definierte Stoffmenge an Quenchreagens angewendet:

$$n_{\text{Quench}} = 2n_{\text{CHO}} = 2n_{\text{BuLi}}$$

$$\frac{1}{2}n_{\text{Quench}} = n_{\text{BuLi}} = \frac{m_{\text{St}}}{M_{\text{Poly}}} = \frac{V_{\text{St}} \cdot \rho_{\text{St}}}{M_{\text{Poly}}} = \frac{V_{\text{Mono}} \cdot \beta_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{St}}}{M_{\text{Poly}}}$$

$$V_{\text{Mono}} = \frac{n_{\text{Quench}} \cdot M_{\text{Poly}}}{2 \cdot \beta_{\text{Mono}} \cdot \rho_{\text{St}}}$$

Wenn 1 mmol *Linker* vorgelegt werden, so können maximal 16,5 ml einer 10%igen Lösung von Styrol in THF gequencht werden, wenn die Einzelketten im Mittel eine Molmasse von 3000 g/mol aufweisen. Die Dichte von Styrol beträgt 0,909 g/ml.

Bei dieser Berechnung wurde die Annahme getroffen, dass es während der Polymerisation zu keinerlei Abbruchreaktionen kommt. Dies ist jedoch unrealistisch, da immer ein gewisser Anteil an protischen Verunreinigungen vorhanden ist.

Sollte nach dem Quenchvorgang noch nichtumgesetztes Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd vorhanden sein, so kann dies aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit durch Waschen mit Methanol oder Ethanol vom Polymer abgetrennt werden.

Aufgrund ihrer stabilen Prozessbedingungen wurden für das Quenchen mit dem Terephthalaldehyd-Derivat die beiden *Split-and-Recombine* Mischer eingesetzt.

AP 4.2 ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM STEGMISCHER

In Tabelle 19 sind die Reaktionsbedingungen für die Kopplung der anionischen Ketten mit Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd ($C_{24}H_{38}O_4$) im Stegmischer VST 3-1 angegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit sind nicht nur die eigentlichen Kopplungen angegeben, sondern auch die jeweilige Homopolymerisation. Damit ist es möglich, die Molmassen der einzelnen Polystyrolketten mit denen der gekoppelten Substanzen zu vergleichen. Die Initiatorkonzentration betrug in allen Fällen 0,04099 mol/l und die Volumenkonzentration der Monomerlösung 9,21 %. Alle Synthesen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	Quench	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min
CK052	2.000	MeOH	2	2,043
CK053	4.400	$C_{24}H_{38}O_4$	2	2,043
CK054	4.000	MeOH	2	1,021
CK055	8.400	$C_{24}H_{38}O_4$	2	1,021
CK056	6.000	MeOH	2	0,681
CK057	12.400	$C_{24}H_{38}O_4$	2	0,681

Tabelle 19: Durchgeführte Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.

Die Ergebnisse der GPC Analysen sind in Tabelle 20 dargestellt.

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
CK052	3.400	3.600	1,07
CK053	4.500	5.200	1,16
CK054	15.500	17.900	1,16
CK055	22.500	28.900	1,28
CK056	35.100	42.000	1,20
CK057	36.000	51.500	1,43

Tabelle 20: Ergebnisse der Synthesen im Stegmischer VST 3-1 von LTF GmbH.

Die Molmassen der Homopolymeren waren wieder höher als berechnet. Dies ist erneut auf protische Verunreinigungen zurückzuführen. Schaut man sich die Elugramme der mit

Bis(octyloxy)-terephthalat gequenchten Synthesen an, so erkennt man, dass neben dem Kopplungsprodukt auch noch Homopolymer vorhanden ist. In Abbildung 48 sind die Elugramme der Synthesen CK52 bis CK55 gezeigt. CK52 und CK54 entsprechen jeweils den Homopolymeren. CK53 ist das Kopplungsprodukt aus zwei CK52 Polystyrolketten mit 2,5-Bis(octyloxy)-terephthalat dar. Bei CK55 wurden zwei Ketten aus CK54 eingebaut.

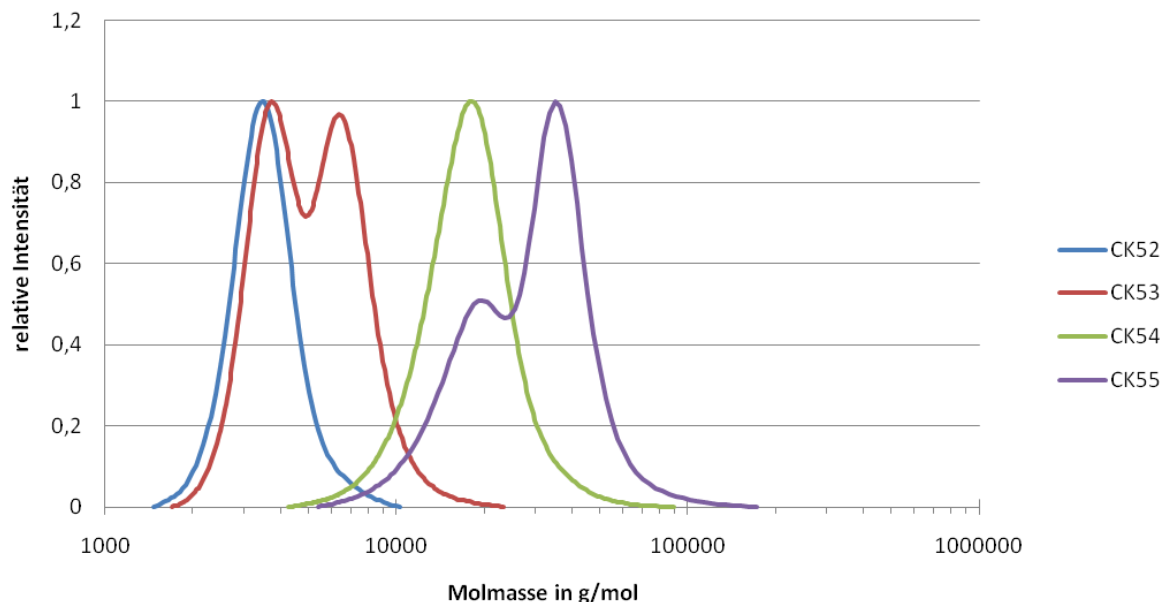


Abbildung 48: Elugramme der Kopplungssynthesen im Stegmischer.

Je höher die Molmassen wurden, desto stärker machen sich Verunreinigungen bemerkbar. Dies kann man gut an Abbildung 49 erkennen. Beim Kopplungsprodukt CK57 ist ein höherer Anteil an Homopolymer CK56 vorhanden. Da für alle sechs Synthesen sie selbe Lösung verwendet wurde, ist der Anteil an Verunreinigungen innerhalb der Lösung gleich. Bei höheren Molmassen ist jedoch der Anteil an aktiven Kettenenden geringer, sodass ein verhältnismäßig größerer Teil der Ketten statt mit dem Quenchreagens mit einem Wasserstoffatom gequench wird.

Dennoch sind die Polydispersitäten für die erhaltenen Kopplungsprodukte mit PDIs zwischen 1,16 und 1,43 als sehr eng einzustufen. Gerade im unteren Molmassenbereich sind die Polymere sehr einheitlich.

Theoretisch ist es möglich, dass sich an das Quenchreagens nur an einer Aldehyd-Gruppe eine Polystyrolkette angelagert haben könnte und die zweite Aldehyd-Gruppe unverändert vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurden von diesen Proben IR-Spektren aufgenommen. Die Abwesenheit jeglicher Carbonyl-Bande zeigt die beidseitige Anlagerung an.

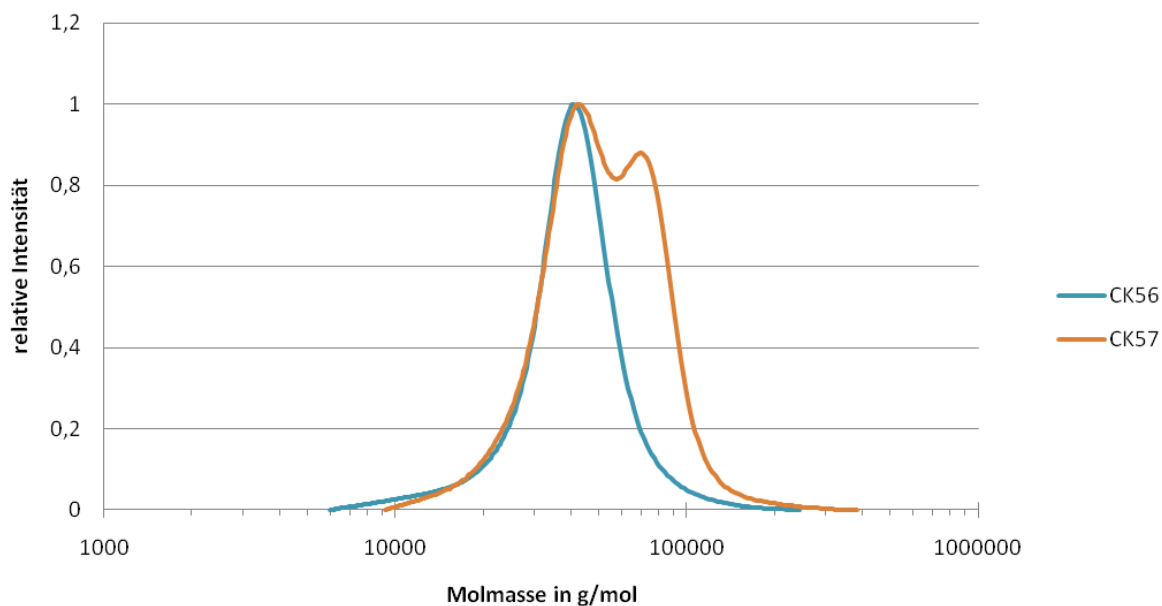


Abbildung 49: Elugramme der Kopplungssynthesen im Stegmischer.

Außerdem wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie auf die Anwesenheit von Aldehyd-Protonen geprüft. Im Bereich der in Frage kommenden Verschiebung oberhalb von 10 ppm konnten keine Signale festgestellt werden, was ebenfalls ein Beweis für die beidseitige Anlagerung der Polystyrolketten an den Dialdehyd bedeutete.

AP 4.3 ERGEBNISSE DER SYNTHESEN IM RAUPENMISCHER

Nach den Synthesen im Stegmischer wurde der Raupenmischer für die Kopplung der anionischen Ketten an 2,5-Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$) herangezogen. Die Durchführung erfolgte analog zu denen im Stegmischer. Die Monomerkonzentration lag jeweils bei 10 Vol.-% und die Initiatorkonzentration betrug 0,088 bis 0,089 mol/l. Auch hier wurden den Kopplungsprodukten die Ergebnisse der Homopolymerisationen gegenübergestellt. In Tabelle 21 sind die Reaktionsbedingungen aufgezeigt.

Die erhaltenen Molmassen sind bei allen Synthesen sehr eng verteilt mit PDI-Werten unterhalb von 1,2. Auch entsprechen die Molmassen den berechneten Werten sehr gut. Die mit Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd gequenchten Polymere besitzen im GPC Elugramm (vgl. Abbildung 50 und Abbildung 51) nur noch eine kleine Schulter, die auf Homopolymer hindeutet. Die beidseitige Anlagerung der Polystyrolketten konnte bei allen Kopplungsprodukten mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	Quench	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min
CK060	3.000	MeOH	2	0,684
CK061	3.000	MeOH	2	0,684
CK062	6.400	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2	0,684
CK063	6.400	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2	0,684
CK069	6.300	MeOH	2	0,712
CK070	3.000	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2	0,712

Tabelle 21: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer CPMM R300/12.

Die Ergebnisse der GPC Analysen sind in Tabelle 22 dargestellt.

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
CK060	3.600	3.800	1,07
CK061	3.500	3.800	1,07
CK062	5.500	6.500	1,17
CK063	5.400	6.200	1,15
CK069	5.600	6.600	1,18
CK070	4.000	4.300	1,07

Tabelle 22: Ergebnisse der Synthesen im Raupenmischer CPMM R300/12.

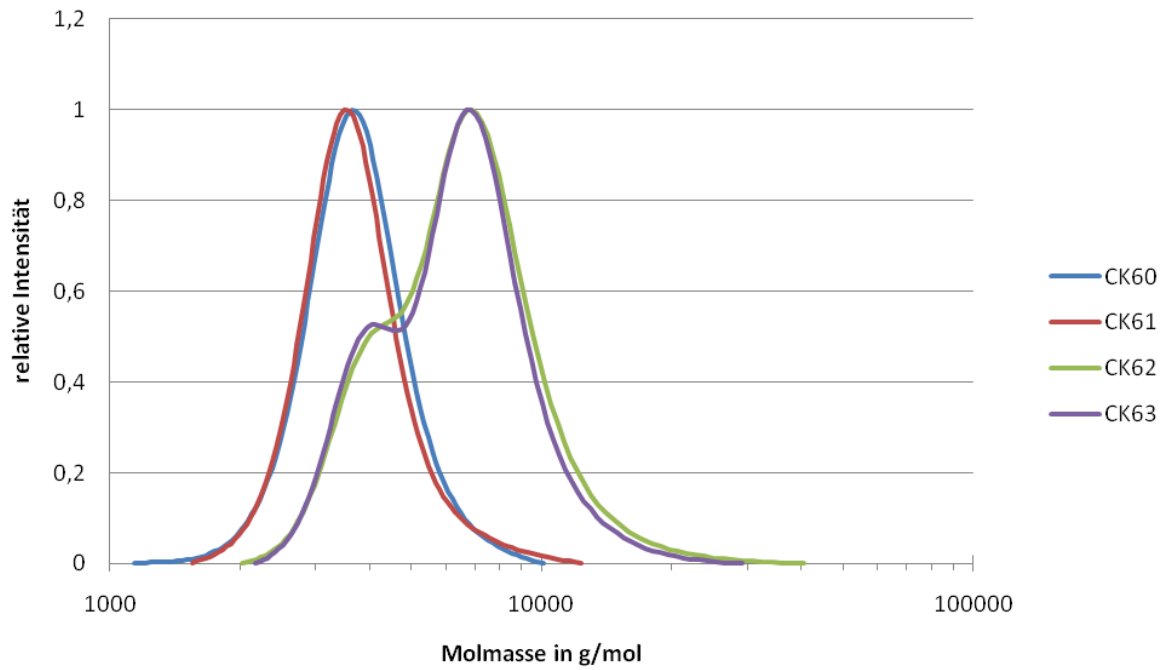


Abbildung 50: Elugramme der Kopplungssynthesen im Raupenmischer CK60 bis CK63.

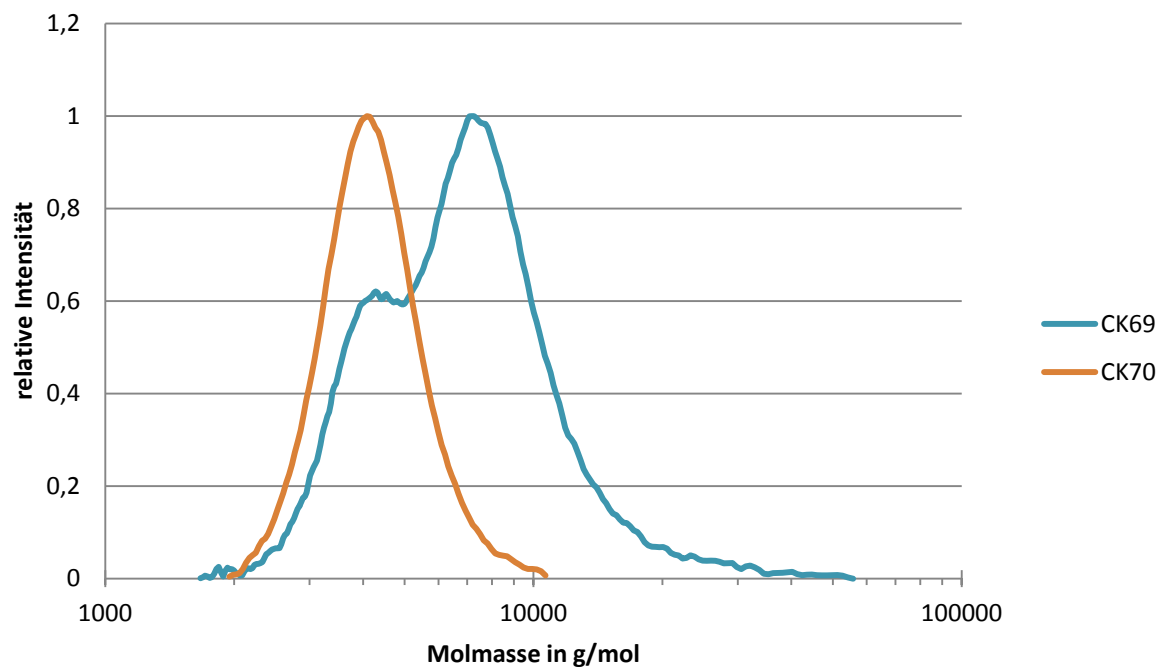


Abbildung 51: Elugramme der Kopplungssynthesen im Raupenmischer CK69 und CK70.

AP 5 DARSTELLUNG VON *ROD/COIL-* COPOLYMEREN

Die zuvor gesammelten Erfahrungen flossen nun in die Herstellung von Block-Copolymeren ein, bestehend aus einem starren *Rod* und einem flexiblen *Coil*. Wie schon zuvor wurden als flexible Ketten Polystyrol-Einheiten verwendet, die im Mikroreaktor über anionische Polymerisation synthetisiert wurden. Zwischen beide Ketten wurde ein durchkonjugiertes Chromophor eingebaut, welches zwei endständige Aldehyd-Gruppen für die Kopplung besitzt. In Abbildung 52 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für den Quenchprozess aufgezeigt.

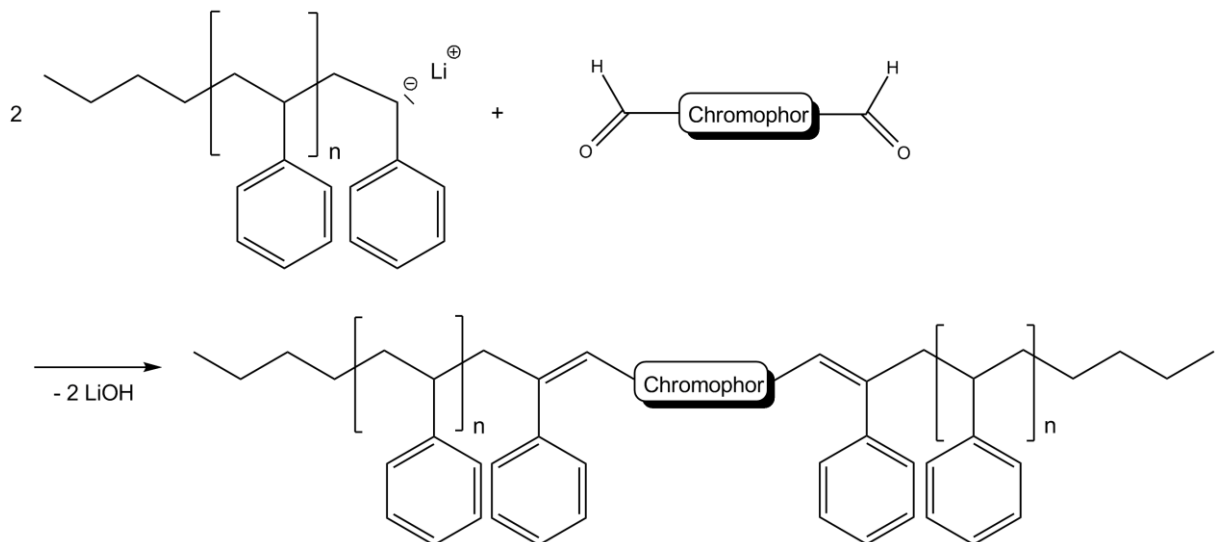


Abbildung 52: Quench der anionischen Kette mit einem Chromophor.

AP 5.1 BEREITSTELLUNG DER CHROMPHORE DURCH JENPOLYMER MATERIALS

Im folgenden Unterpunkt ist die Zuarbeit von Jenpolymer Materials als Bestandteil dieses Abschlussberichtes eingepflegt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden aromatische Dialdehyde synthetisiert, die als Blockbausteine für die Herstellung von Rod/Coil-Copolymeren geeignet sind. Diese Aldehyde reagieren mit Anionen der Styroliving-Polymerisation. Das Gelingen dieser Reaktion bildete die Voraussetzung für die Synthese von Rod/Coil-Copolymeren. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass es auf diesem Wege möglich ist, Copolymere mit definierter Segmentlänge zu synthetisieren.

In weiterführenden Arbeiten sollte dieses neuartige Copolymerisationsverfahren mit Dialdehyd-terminierten Photoleiterpolymeren durchgeführt werden. Durch REM Untersuchungen ist dann die Orientierung der Rod/Coil-Blöcke (Phasen Separation) zu studieren. Es sollten mit diesen Substanzen photovoltaische Zellen aufgebaut und der Zusammenhang zwischen Primärstruktur (z.B. Glaspunkt des flexiblen Spacers und der Seitengruppen) und übermolekularer Struktur auf die Ladungsträgermobilität untersucht werden.

EINLEITUNG

Ziel der Projektpartner war es, das Umweltentlastungspotential von Mikrostrukturreaktoren in der organischen Synthesechemie zu nutzen. Der Schwerpunkt des Projektvorhabens lag im Bereich der Synthese solcher Verbindungen, deren Verwendung beispielsweise in der Photovoltaik liegen kann. Durch den Einsatz der Mikroverfahrenstechnik sollte ein effizienter, umweltfreundlicher Zugang zu maßgeschneiderten Rod/Coil-Block-Copolymeren geschaffen werden. Damit wird eine Voraussetzung erfüllt, den Zusammenhang zwischen Primärstruktur des Copolymers und dessen übermolekularer Struktur zu analysieren, um Rückschlüsse auf die daraus resultierenden optischen und elektronischen Eigenschaften zu ziehen. Im Rahmen des Projektvorhaben sollte geprüft werden, ob mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik eine größere strukturelle Bandbreite von derartigen Polymeren darstellbar ist, wobei die einzelnen Bausteine „nach dem Baukastenprinzip“ untereinander austauschbar und die Länge der flexiblen Zwischenkette variierbar sein sollte. Durch gezielte Steuerung des

Reaktionsverlaufes sollte zudem eine Molmasseverteilung von nahezu $D=1$ erreichbar sein, so dass sich der Aufarbeitungsaufwand deutlich verringern würde.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse können zu einer beschleunigten Entwicklung auf dem Gebiet der Solarzellentechnologie führen und damit einen Beitrag zur umweltfreundlichen Energiegewinnung leisten.

HAUPTTEIL - DARSTELLUNG DER EINZELNEN ARBEITSSCHRITTE

Ein Anliegen des Projektes war es zu zeigen, dass die lebende anionische Polymerisation mittels Mikroreaktionstechnik geeignet ist, Multiblock-Copolymere mit definierten Molmassen zu synthetisieren. Dabei war es insbesondere wesentlich zu studieren ob es gelingt, für die Photovoltaik relevante Blockbausteine als chromophore Dialdehyde einzusetzen. Wir haben uns stufenweise dem Ziel angenähert. Das heißt: 1. Verifizierung der lebenden Polymerisation im Mikroreaktor und anschließende Terminierung mit einem Terephthalaldehyd-Derivat (Überprüfung M_n -Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration).

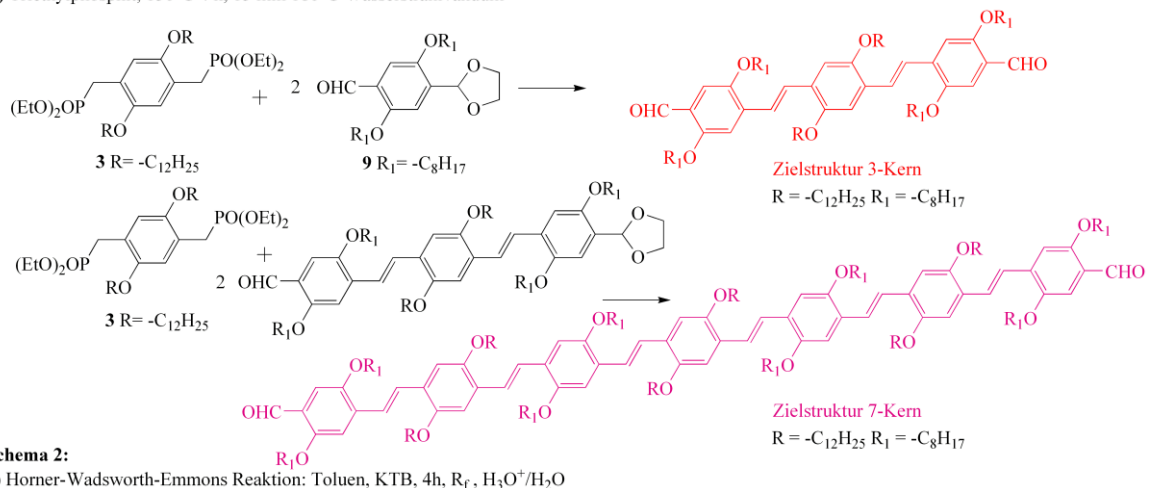
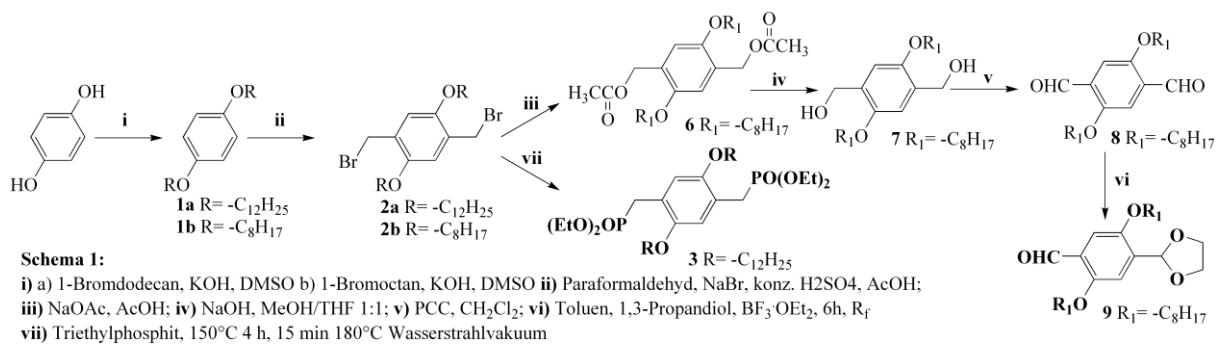


Abbildung 53: Syntheseroute des Dreikerns und Siebenkerns vom PPV-Typ.

Es wurden drei für die Photovoltaik wichtige Dialdehyde - 9,10-Bis[(4-formyl-2,5-dioctyloxy)phenylethynyl]anthracen (St-021), 9,10-Bis [(4-formyl-2,5-(2'-ethylhexyloxy))phenylethynyl]anthracen (St-022), Fünfkern vom PPV Typ – synthetisiert und mit dem

lebenden Styrol-Anion gekoppelt. In Abbildung 53 ist die entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von Oligophenylvinylenen mit drei Kernen bzw. sieben Kernen aufgezeigt. Insbesondere der Fünfkern vom PPV-Typ kommt dem Anwendungsfall am nächsten. Hervorzuheben ist die kontinuierliche und kollegiale gute Zusammenarbeit der am Projekt beteiligten Partner. So war die Rückkopplung und Beratung der weiteren Arbeitsschritte effektiv möglich.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die ursprüngliche Zielstellung wurde erreicht. Es konnte eindeutig durch GPC und NMR belegt werden, dass die lebende anionische Polymerisation geeignet ist, *Rod/Coil*-Copolymere mit definierten *Coil*-Längen herzustellen. Dabei ist es auch gelungen zu zeigen, dass nach diesem Syntheseprinzip sowohl bifunktionelle Styrol-Anione (Initiierung mit Naphthalin-Natrium) als auch monofunktionelle Anionen (Initiierung mit Butyllithium) zur Polymerbildung geeignet sind. Die im Projekt formulierte Vision, dass letztlich nach diesem Verfahren *Rod/Coil*-Copolymere synthetisiert werden können, in denen sich starre Donor-Blöcke durch Phasentrennung ordnen werden, wurde realisiert.

FAZIT

Die erzielten Resultate bilden gewissermaßen „nur“ die Basis für die Realisierung des größeren Ziels nämlich die unkomplizierte Herstellung von *Rod/Coil*-Copolymeren mit Photovoltaik-relevanten Chromophor-Systemen (Dialdehyd-terminierte Donator- bzw. Akzeptor-Polymere oder entsprechende Telechele). Da die apparativen Voraussetzungen und Bedingungen für die Gestaltung des Mikroreaktors erst am konkreten Beispiel der lebenden Polymerisation entwickelt werden mussten, reichte die zur Verfügung stehende Zeit objektiv nicht, kompliziertere Dialdehyde, beispielsweise von Oligothiophen oder Thienopyrazin, einzusetzen und zu untersuchen. Einem Folgeprojekt müssten diese Untersuchungen vorbehalten werden. Der aktuelle Literaturstand auf diesem spannenden Gebiet der geordneten Strukturen durch *Rod/Coil*-Kombination unterstreicht den hohen Stellenwert dieser von uns im Projekt erzielten Ergebnisse.^[43-49]

ÖKOLOGISCHE, TECHNOLOGISCHE UND ÖKONOMISCHE BEWERTUNG DER VORHABENSERGEBNISSE IM ABGLEICH MIT DEM STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK (UMFANG DER ZUSÄTZLICHEN UMWELTENTLASTUNG)

Die hier untersuchte lebende Polymerisation kann aufgrund ihrer hohen Exothermie im

herkömmlichen Batch-Verfahren nur unter recht erheblichen Sicherheitsaufwand und mit einem hohen Bedarf an Kühlenergie durchgeführt werden. Eine erste Wirkungsabschätzung bezüglich der aus beiden Alternativen resultierenden Umweltbelastungspotentiale lässt einen deutlichen ökologischen Vorteil der kontinuierlichen Synthese im Mikrostrukturreaktor erkennen. Die Abschätzung basiert insbesondere auf einer Energieeinsparung (Kühlleistung nicht erforderlich), Verminderung des Lösemittelbedarfes und letztlich auch auf einer erhöhten Polymerausbeute.

Die klassische Verfahrensweise der fraktionierten Fällung zur Herstellung von Polymeren mit weitgehend einheitlicher Molmasse ist experimentell sehr schwierig und gelingt nur in Einzelfällen. Außerdem ist sie sehr lösemittelintensiv und erfordert einen beachtenswert hohen Zeitaufwand.

Zum Stand der Literatur müssen die Arbeiten zur Synthese von multi-Hydroxyl-funktionalisierten Polystyrol im Mikroreaktor aus der Arbeitsgruppe um Prof. Frey genannt werden^[50, 51]. Hier wird das lebende Polystyrolanion genutzt, als Nukleophil mit unterschiedlich substituierten Glycidylethern zu reagieren. Nach Säure-Hydrolyse entstehen die multi-Hydroxyl (2-3) Gruppen terminierten Polystyrole.

Miyazaki et al.^[52] nutzen die Mikroreaktionstechnik zur Synthese von Styrol/Methacrylat-Copolymeren und kommen zu dem Ergebnis, dass dieses moderne Verfahren gegenüber dem klassischen Batch-Verfahren erhebliche Vorteile aufweist.

Es lässt sich aber feststellen, dass das in unserem Projektvorhaben angestrebte Ziel, die Polymerisation im Mikrosystemreaktor zur Synthese „moderner“ Verbindungen, die in der Energiegewinnung eine steigende Bedeutung besitzen, noch nicht aus der Literatur bekannt ist. Das enge Zusammenwirken von Technischer Chemie / Umweltchemie und Synthesechemie / Polymerenchemie hat einen Weg eröffnet, monodisperse Oligomere experimentell relativ einfach in filmbildende homogene Polymere zu überführen. Dieses Prinzip ist über das Anwendungsziel – Photovoltaik – hinaus auch besonders interessant, wenn es darum geht, homogene nicht entmischbare Polymerverbunde herzustellen. Hier ist beispielsweise auch daran zu denken, Copolymere mit hart-weich Segmenten herzustellen, die durch klassische Copolymerisation nicht erhältlich sind. Eine Fortführung der gemeinsamen Arbeiten ist daher objektiv betrachtet auch von großem praktischem Interesse.

Ursprünglich war geplant, die experimentellen Arbeiten um einen Vergleich der synthetisierten, polymeren Halbleiter mit Si-basierten anorganischen Halbleitern (Sachbilanzdaten in der Ecoinvent-Datenbank vorhanden) hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Kriterien zu erweitern, um das Potential der Mikroverfahrenstechnik in diesem Forschungsbereich zu quantifizieren. Essentielle Voraussetzung für diese Berechnungen war allerdings die Bestimmung des Wirkungsgrades (PCE-Wert) der synthetisierten

Blockcopolymeren nach Integration in Heterojunction-Polymersolarzellen durch den Partner POLYMET e.V.. Die Kosten für die Anfertigung der Mustersolarzellen in Höhe von ca. 25 T€, die im Unterauftrag hätten vergeben werden müssen, erwiesen sich jedoch für den Partner als zu hoch. Es wurde daher eine Projektskizze für ein einjähriges Folgevorhaben bei der DBU eingereicht, in dem diese Arbeiten in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Klaus Heinemann, Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V. (TITK) Rudolstadt, u.a. durchgeführt werden sollten. Dieser Antrag wurde jedoch abgelehnt.

Ohne das Wissen über mögliche Vor- oder auch Nachteile der synthetisierten, homogener verteilten Blockcopolymeren im Vergleich zu Polymeren aus der Batchsynthese in der Anwendung einerseits und den PCE-Werten im Vergleich zu anorganischen Solarzellen andererseits, waren methodisch korrekte, glaubhafte Kalkulationen zu künftigen ökologischen und ökonomischen Auswirkungen nicht möglich.

Auch im aktuellen „White Paper“ der „Organic and Printed Electronics Association“ Arbeitsgruppe des VDMA von 2011 wird deutlich betont, dass bisher keine ausreichende Datenbasis für die Bewertung der ökologischen Auswirkungen im Vergleich zum Stand der Technik verfügbar ist. Dementsprechend gibt es hierzu weltweit noch keine Ökobilanz.

Erste aktuelle Ansätze auf diesem Gebiet aus dem Jahr 2011 zeigen jedoch sowohl Vorteile als auch noch vorhandene Schwachpunkte auf. Zwischenergebnisse einer Studie der Fachhochschule Nordwestschweiz^[55] zu ökologischen Auswirkungen von organischen Halbleitermaterialien im Vergleich zum Stand der Technik haben bspw. ergeben, dass bei einer Anwendung in Polymersolarzellen (Typ ProcessOne, PCE: 2,3 %) im Vergleich zu einer CdTe-Dünnschicht-Solarzelle^[56] Vorteile bei der Materialunbedenklichkeit (die meisten Materialien sind unbedenklich und über REACH registriert) und beim Verbrauch endlicher Ressourcen, aber auch Nachteile bei der Materialeffizienz während der Herstellung, der Lebenszeit und beim Wirkungsgrad zu erwarten sind (siehe Abbildung 54). Vorschläge zur Verbesserung der ökologischen Performance zielen vor allem auf die Reduktion bzw. das Recycling von Lösungsmitteln während des Herstellungsprozesses sowie die Reduktion oder die Vermeidung von Indiumzinnoxid (ITO) ab.

Da aktuelle polymere Halbleiter inzwischen schon PCE-Werte von 8 % und mehr aufweisen, sind für die Zukunft jedoch deutliche Verbesserungen in diesen Werten zu erwarten. Die Wirkungsgrade von CdTe-Dünnschicht-Solarzellen haben sich dagegen in den letzten Jahren kaum weiterentwickelt (siehe Abbildung 55). Das Beispiel zeigt, wie schnell Kalkulationen (hier mit einem PCE-Wert für den Typ ProcessOne von 2008) wieder überholt sein können.

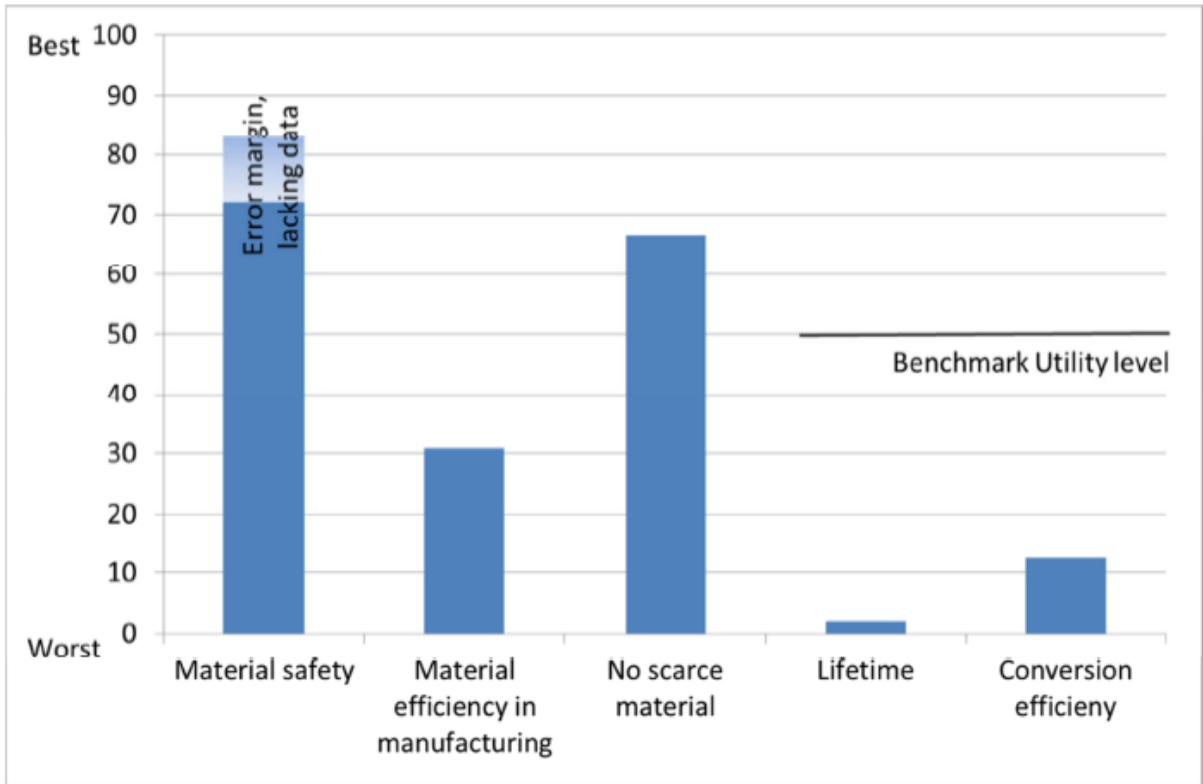


Abbildung 54: erste Abschätzung der ökologischen Performance der polymeren Solarzelle ProcessOne im Vergleich zu einer CdTe-Tandem-Solarzelle (aus^[55])

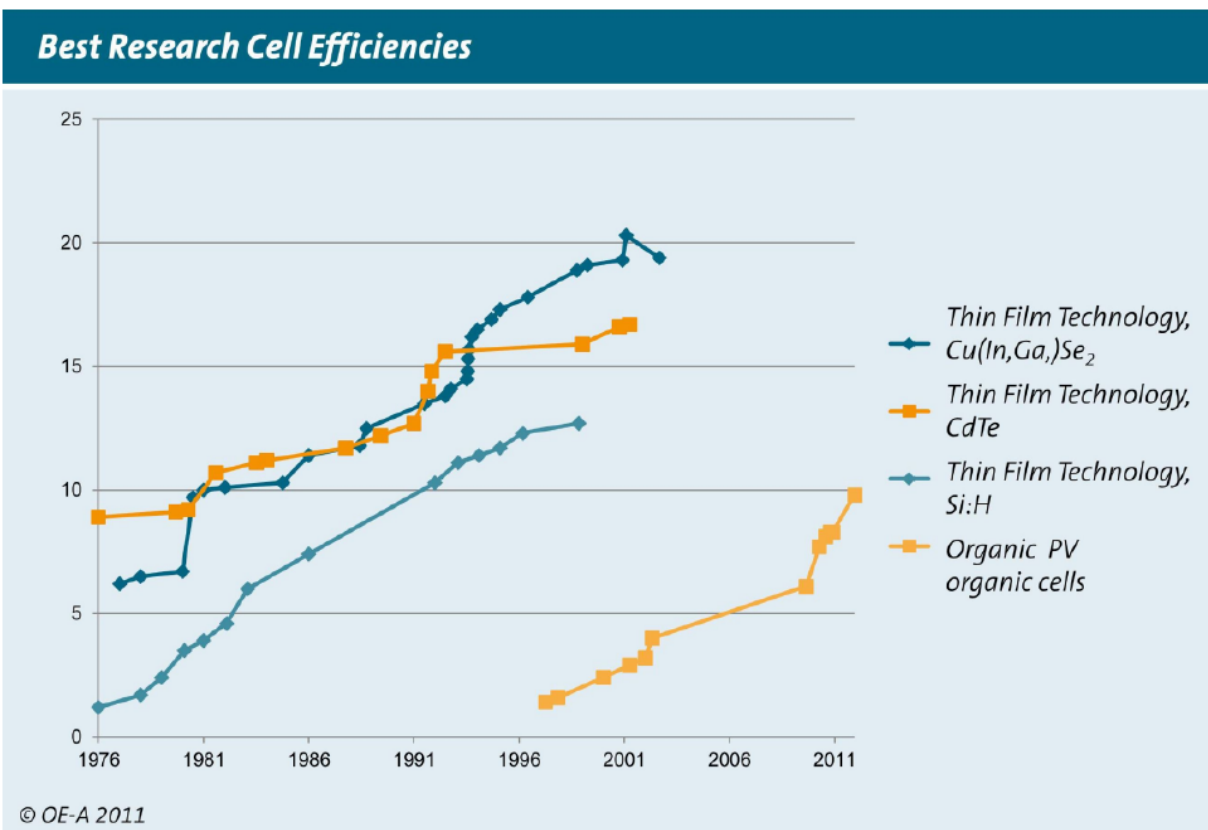


Abbildung 55: Effizienz von verschiedenen Photovoltaik-Technologien, Quelle: OE-A

Für die Anwendung polymerer Halbleiter im Bereich OLEDs fällt der Vergleich zum Stand der

Technik in der vergleichenden Studie bereits positiver aus. Vergleichen wurden hier eine OSRAM-LED-Lampe und ein OLED Prototyp namens „Fast2light“.

Während die Bewertung der Materialunbedenklichkeit mit einer großen Datenunsicherheit behaftet war, wurde die Materialeffizienz als nahezu gleich eingeschätzt. Eindeutige Vorteile ergaben sich beim Verbrauch endlicher Ressourcen, während die Lebenszeit und der Energiewirkungsgrad zwar geringer als der Stand der Technik aber mit deutlich geringerem Abstand als für photovoltaische Anwendungen eingeschätzt wurde (siehe Abbildung 56).

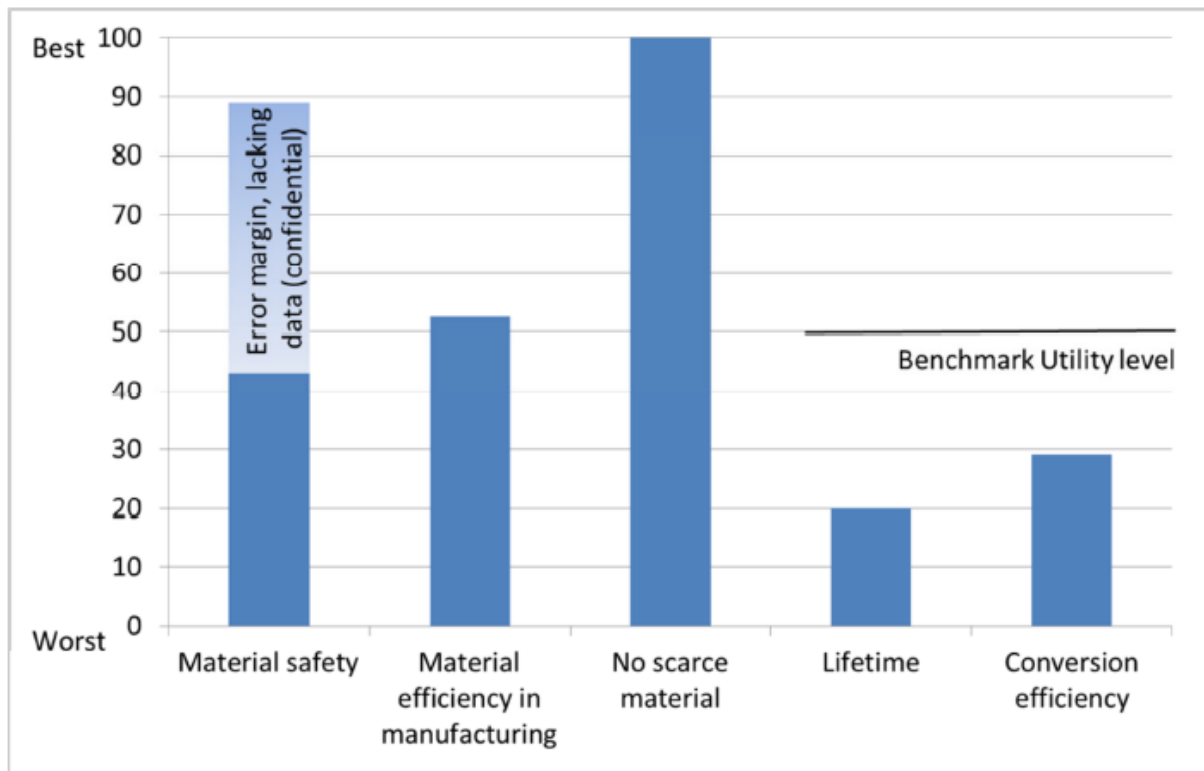


Abbildung 56: erste Abschätzung der ökologischen Performance des OLED Prototyps Fast2light im Vergleich zu einer OSRAM LED-Lampe (aus^[55])

Für beide hier diskutierte Anwendungsgebiete polymerer Halbleitermaterialien, in der Photovoltaik und in der OLED-Technologie, werden in den nächsten Jahren jedoch ein deutlicher Anstieg kommerzieller Anwendungen aufgrund weiter steigender Wirkungsgrade bzw. sinkender Energiekosten durch höhere Leuchtkraft erwartet (siehe Abbildung 57 und 58).

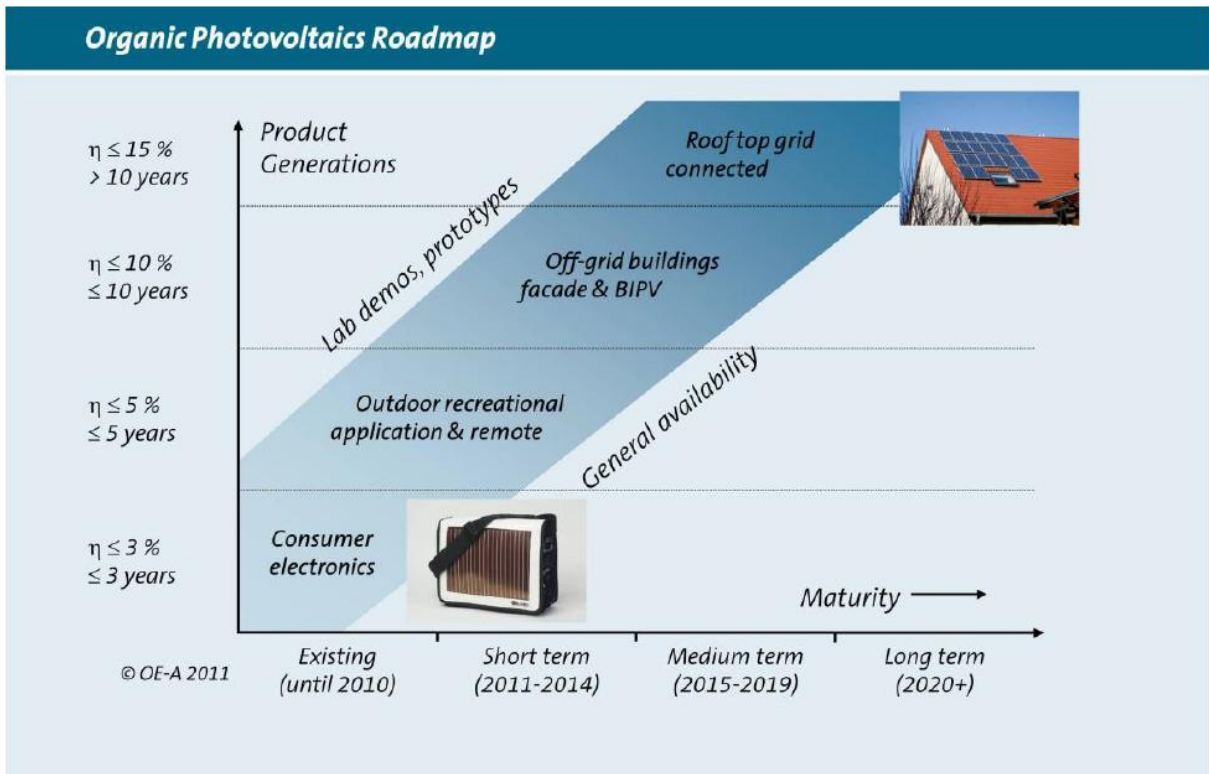


Abbildung 57: Roadmap für OPV, Quelle: Konarka, Schott Solar

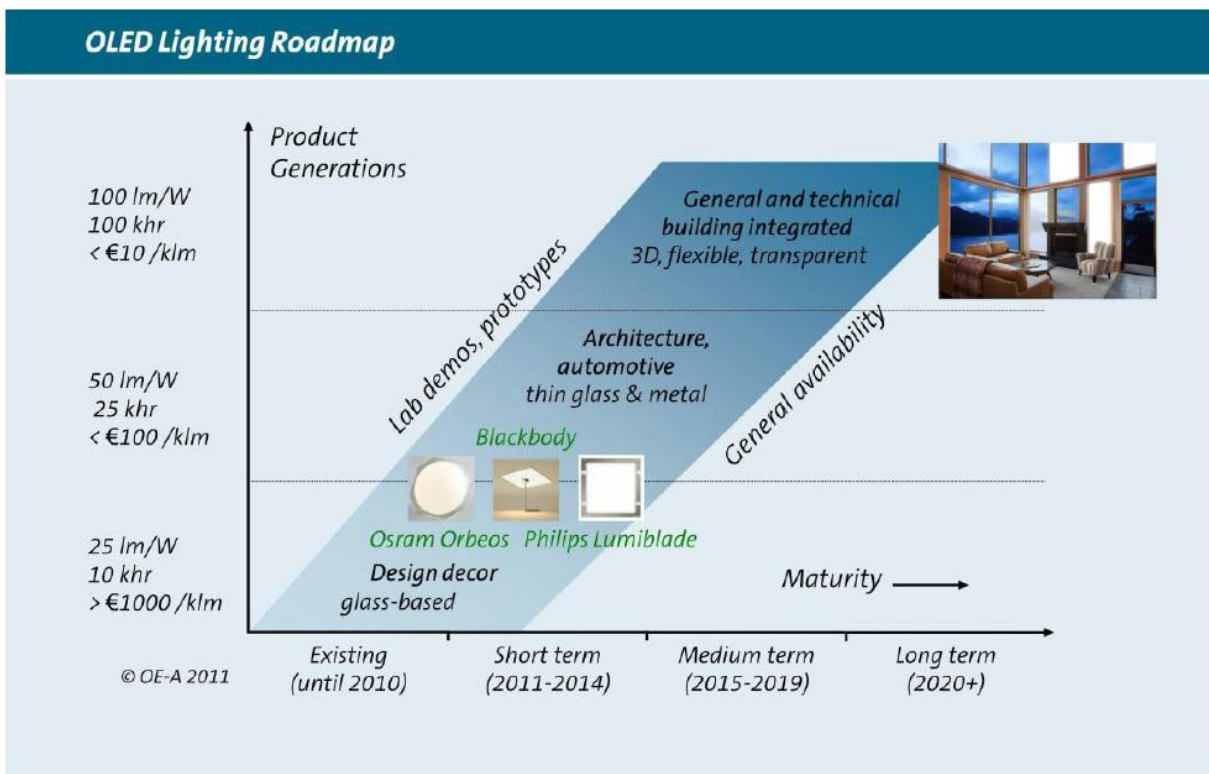


Abbildung 58: Roadmap für OLEDs, Quelle: Osram, Philips, Blackbody

AP 5.2 ZUARBEIT VON POLYMET JENA E.V.

In diesem Unterpunkt ist die Zuarbeit von Polymet Jena e.V. zu diesem Abschlussberichtes eingepflegt.

Eine wesentliche Aufgabe von **Polymet Jena e. V.** war die fachliche Beratung und Unterstützung der Projektarbeiten bezüglich Polymerenchemie (insbesondere der lebenden Polymerisation und Polymercharakterisierung) sowie die Auswahl der Chromophore und deren Synthesen. Die Arbeiten umfassten auch die Anleitung von Mitarbeitern des ITUC bei der Durchführung präparativer Arbeiten sowie hinsichtlich chromatographischer Nachweis- und Trennmethoden. Eine Zusammenarbeit erfolgte auch bei der NMR-Auswertungen zur Erfassung von Nebenprodukten bei den synthetisierten *Rod/Coil*-Copolymeren. In zahlreichen Beratungen zum Stand der Arbeiten wurden wesentliche Konzepte der Chemie von low-band gap Polymeren und Typen organischer Solarzellen dargelegt. Hierin ist ein wichtiger Beitrag von Polymet zum Gelingen des Projektes zu sehen.

Die synthetisierten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR und UV-Vis charakterisiert. Beispielhaft werden ausgewählte Arbeitsvorschriften der von uns synthetisierten Verbindungen wiedergegeben.

1,4- Bis(octyloxy)benzen (1)

Durch Veretherung von Hydrochinon in Dimethylsulfoxid (400 ml).

Ausgangsstoffe: Hydrochinon	22,04 g (110,11 g/mol)
1- Bromoctan	15,21 g (193,13 g/mol)
KOH	96,0 g (56,11 g/mol).

Reaktionszeit. 3 h bei Raumtemperatur.

Aufarbeitung: Reaktionslösung auf 1200 ml Eiswasser geben, Produkt scheidet sich als Niederschlag ab. Abfiltrieren, waschen mit Wasser, lösen in Methylenchlorid und erneut mit Wasser waschen. Nach Trocknen (Natriumsulfat) erhält man 1,4-Bis(octyl)benzen als farbloses amorphes Produkt.

Ausbeute: 58,40 g (87,3 % d. Th.).

1,4- Dibrom-(2,5-dioctyloxy)benzen (2)

Durch Bromierung von **1**

Ausgangsstoffe: Verbindung **1** 43,38 g
 N-Bromsuccinimid 46,15 g (177,99 g/mol)

Lösungsmittel: Eisessig/Chloroform, jeweils 300 ml

Reaktionszeit: 12 Stunden bei 40° C

Aufarbeitung: Reaktionsmischung auf Eiswasser geben, Chloroformphase abtrennen, mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat waschen. Trocknen mit Natriumsulfat.

Reinigung: Säulen (Kieselgel, Toluol/ n-Hexan 2:1) ergibt farblose Kristalle

Ausbeute: 45,0 g (70,5 % d. Th.).

4-Brom-2,5-bisocetyloxy-benzaldehyd (3)

Ausgangsstoffe: Verbindung **2** 30,0 g (60,93 mmol)
 Butyllithium (2,5 M), 24,3 ml (60,93 mmol)
 DMF 5,9 ml (76,16 mmol)

Lösungsmittel: Ether

Reaktionszeit: 30 min bei 0° C, dann 2 Stunden bei Raumtemperatur

Aufarbeitung: 180 ml 10%ige Salzsäure bei -68° C zutropfen, organische Phase abtrennen und mit NaHCO₃-Lösung und Wasser waschen. Trocknen über Natriumsulfat ergibt 26,63 g (26,89 % d. Th.) gelben Feststoff.

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/ n-Hexan 2:1) ergibt **3** als gelbe Kristalle.

2,5- Bisocetyloxy-4-trimethylsilylethynylbenzaldehyd (4)

Ausgangsstoffe: Verbindung **3** 14,24 g (32,25 mmol)
 Trimethylsilylacetylen 4,46 ml (32,25 mmol)
 Kupfer-I-iodid 122,8 mg (0,645 mmol)
 Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium (II) 452,7 mg (0,645 mmol)
 Triethylamin 140 ml

Die Komponenten werden unter Luftausschluss (Argon) bei 35 °C in Triethylamin gelöst, anschließend werden Cu(I) und der Katalysator hinzugegeben., danach wird Trimethylsilylacetylen zügig zugetropft. Man erwärmt für 8 Stunden auf 50° C und erhält eine

dunkelbraune Lösung. Abfiltrieren, mit Toluol waschen, trocknen (Natriumsulfat) und Lösungsmittel im Vakuum abdestillieren. Dunkles Öl.

Reinigung: Säulenchromatographie : Kieselgel, Toluol/n-Hexan 1:1

Ausbeute: 11,56 g (78,1 % d. Th.), gelbes Öl.

2,5-Bis(octyloxy)-4-ethinyl-benzaldehyd (5)

Ausgangsstoffe: Verbindung 4 11,57 g (25,22 mmol)

 KOH (10 %ig) 17,8 ml

 THF 256 ml

 Methanol 129 ml

Reaktionszeit: 3 Stunden bei Raumtemperatur

Aufarbeitung: Zugabe von Methylenchlorid, waschen mit Wasser und NaCl, Trocknen (Natriumsulfat).

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/ n-Hexan 1:1) ergibt farbloses amorphes Produkt.

Ausbeute: 9,7 g (76,88 % d. Th.).

Fp. 49,8 °C

ber.: C 77,69 H 9,91

gef.: C 77,43, H 10,07.

9,10- Bis[(4-formyl-2,5-dioctyloxy)phenylethinyl]anthracen (6)

9,10-Dibromanthracen (470 mg, 1.39 mmol), 4-Ethinyl-2,5-dioctyloxybenzaldehyd (5) (1.108g, 2,866 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (65 mg, 5,59x10⁻² mmol, 4 mol %) und Kupfer(I)-iodid (11 mg, 5,59x10⁻² mmol, 4 mol%) werden zu einer entgasten Lösung von 20 ml Diisopropylamin und 50 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 70-80°C für 24 Stunden unter Luftausschluss (Argon) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom ausgeschiedenen Diisopropylammoniumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt und als rote Verbindung erhalten. Fp 138,3 –145°C

Ausbeute: 60,53 %

ber.: C 81,14 H 8,72

gef.: C 80,02 H 8,82 .

2,5- (2'-Ethylhexyloxy)benzen (7)

Ausgangsstoffe: 2,5-Dibromhydrochinon 8,0 g (29,86 mmol)
 Kaliumhydroxid 14,3 g (255,3 mmol)
 2-Ethylhexylbromid 22,72 g (117,65 mmol)
 Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid 150 ml
 Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel, n-Hexan)
 Ausbeute: 10,1g (68 %) hellgelbes Öl.

1,4- Dibrom-(2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzen (8)

Ausgangsstoffe: Verbindung 7 7,33 g (21,9 mmol)
 NBS 7,78 g (43,8 mmol)
 Chloroform/ Eisessig, jeweils 66 ml
 Reaktionszeit: 20 Stunden bei 40 °C
 Aufarbeitung: analog Synthese von Verbindung 2
 Ausbeute: 10,6 g gelbes Öl, Säulenchromatographie (Kieselgel, n-Hexan).

4-Brom-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzaldehyd (9)

Ausgangsstoffe. Verbindung 8 36,7 g (74,54 mmol)
 Butyllithium (2,5 molar) 34,3 ml 85,72 mmol
 DMF 7,2 ml

Lösungsmittel: Diethylether

Aufarbeitung und Reinigung analog zur Synthese von **5** ergibt den Monoaldehyd **9** als gelbes Öl. Es wird ohne weitere Reinigung zur weiteren Synthese eingesetzt.

2,5- Bis(2'-ethylhexyloxy)-4-trimethylsilylethynylbenzaldehyd (10)

Die Synthese erfolgt entsprechend der von Verbindung **4**

Ausgangsstoffe: Verbindung **9** 12,96 g (29,35 mmol)
 Trimethylsilylacetylen 4,0 ml (29,35 mmol)
 Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium (II) 412,0 mg (0,587 mmol)
 Triethylamin (frisch destilliert) 100 ml

Aufarbeitung und Reinigung analog der zur Synthese von **4** ergibt den Monoaldehyd als gelbes Öl.

Ausbeute: 10,6 g (78,4 % d. Th.).

9,10- Bis[(4-formyl-2,5-(2'-ethylhexyloxy)phenylethynyl)anthracen (11)

Die Synthese erfolgte analog der von Verbindung **6** mit 4-Ethynyl-2-ethylhexyloxybenzaldehyd.

Fp 124 –129°C

Ausbeute: 62,00 %

ber.: C 81,14 H 8,72

gef.: C 81,19 H 8,75

2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(4-benzaldehydethinyl)benzen (12)

Eine Mischung von 70 ml Toluol und 30 ml Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen (2,00 g; 6,13 mmol), 4-Brombenzaldehyd (3,40 g; 18,38 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol % 283 mg; 0,245 mmol) und Kupfer(I)-jodid (1 mol%; 23 mg; 0,123 mmol) wird 24 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt.

Ausbeute: 3,04g (5,69 mmol; 93 % d. Th.)

ber.: C 80,87 H 7,16

gef.: C 79,20 H 7,08

AP 5.3 VERSUCHE ZUR KONTINUIERLICHEN DARSTELLUNG VON *ROD/COIL*-COPOLYMEREN IM MIKROSTRUKTURREAKTOR

Basierend auf den Synthesearbeiten der Partner Polymet und Jenpolymer Materials kam zunächst das Phenylvinyl-Derivat mit drei Ringen zum Einsatz, im Folgenden „Dreikern“ genannt. Dieser Dreikern ist in Abbildung 59 als Verbindung A gezeigt. Nach dessen Synthese stellte sich jedoch heraus, dass sich auch das Oligophenylvinyl mit fünf Kernen gebildet zu haben schien, welches im Folgenden als „Fünfkern“ bezeichnet wird und die Struktur B aufweist. Oligo- bzw. Polyphenylvinylene können aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften als Elektronendonoren fungieren.

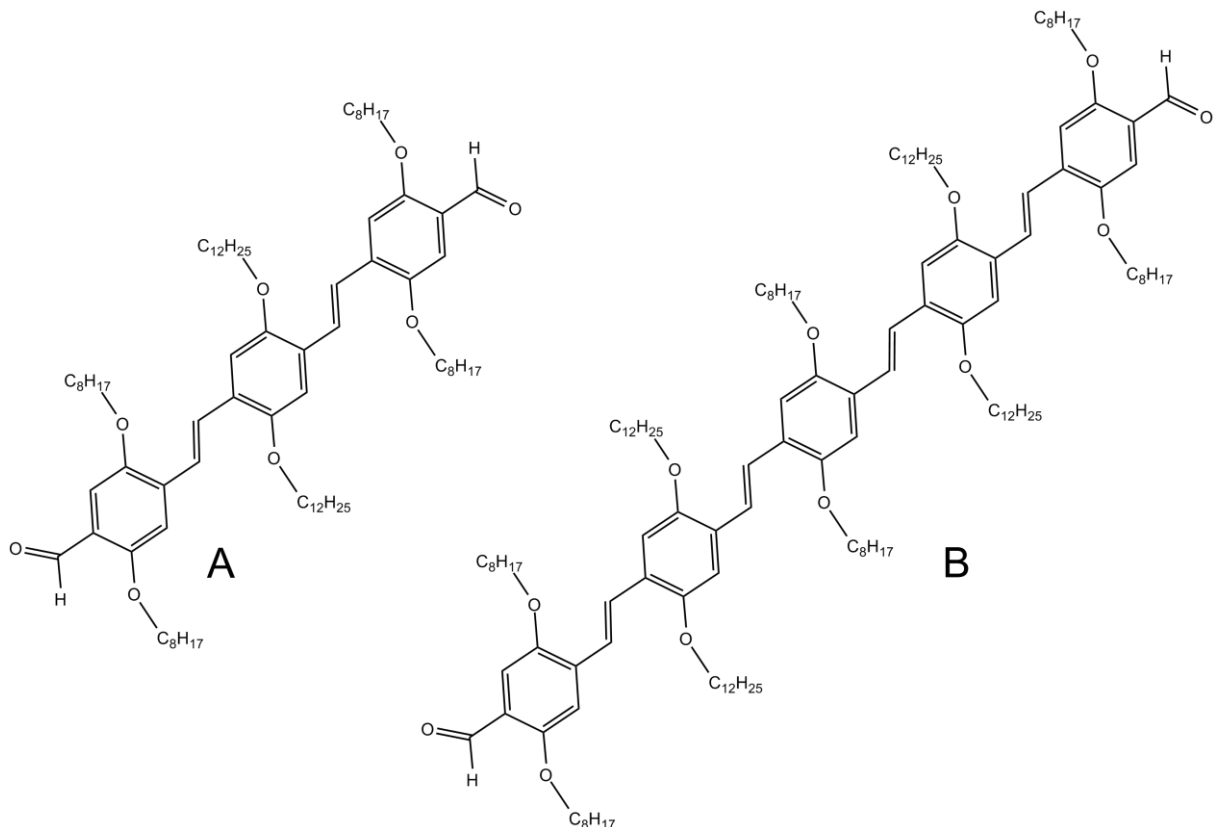


Abbildung 59: Eingesetzte Oligophenylvinylene.

Im GPC Eluogramm des Chromophors zeigte sich neben dem Hauptpeak noch ein kleiner Peak mit etwas höherer Molmasse. Die Aufnahme von MALDI-ToF Massenspektren bestätigte schließlich, dass sich neben dem Dreikern ($M_{\text{soll}} = 1.220 \text{ g/mol}$; $M_{\text{gefunden}} = 1.222 \text{ g/mol}$) auch ein geringer Anteil an Fünfkern ($M_{\text{soll}} = 2.049 \text{ g/mol}$; $M_{\text{gefunden}} = 2.049 \text{ g/mol}$) befindet.

Das Quenchen der Polymerketten mit dem Dreikern (CK65) erfolgte analog zu den Durchführungen mit 2,5-Bis(octyloxy)-terephthalaldehyd. Dem GPC Eluogramm (vgl.

Abbildung 60) war zu entnehmen, dass sich noch ein Großteil des reinen Chromophors im Polymerengemisch befand.

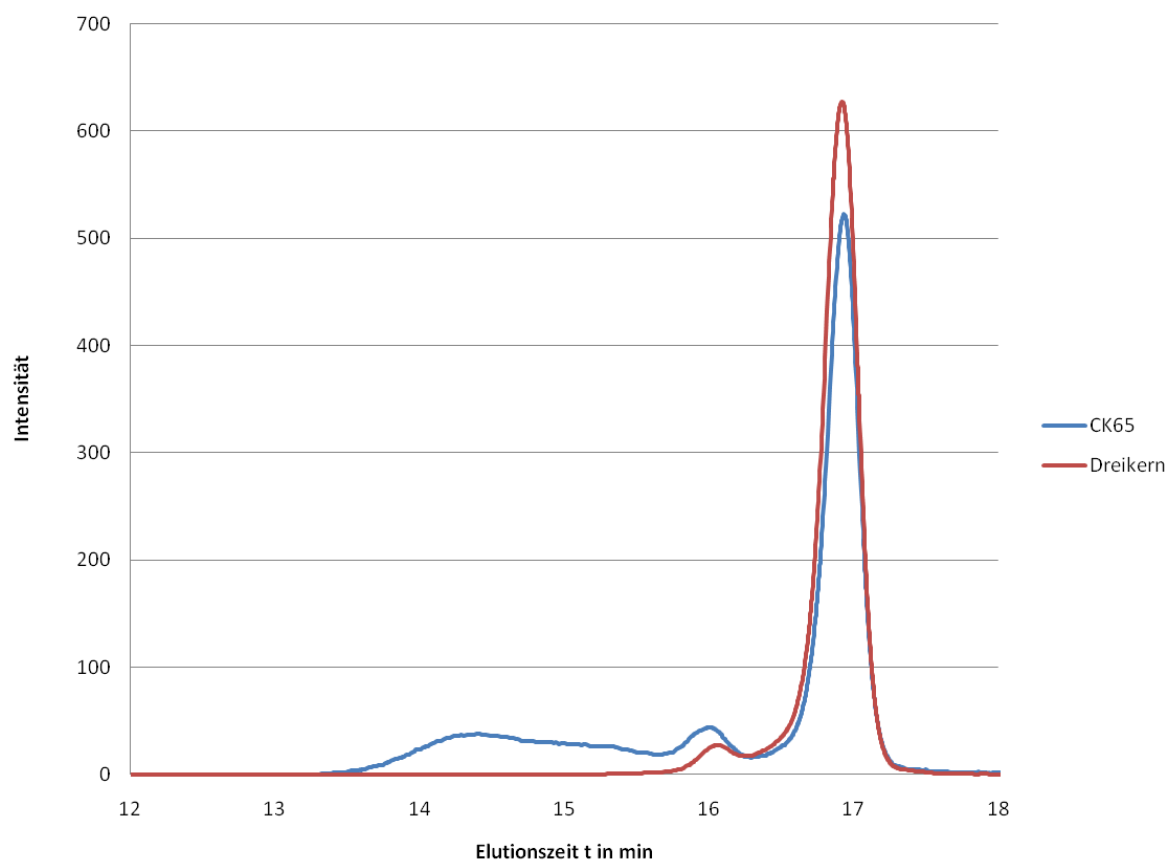


Abbildung 60: GPC Elugramm des Rohprodukts CK65 im Vergleich mit dem des Chromophoren.

Der Hauptpeak bei 17 min entspricht dem Dreikern, der kleine Peak bei 16 min ist der Fünfkern und der relativ breite Peak zwischen 14 und 15 Minuten stellt das Kopplungsprodukt mit den Polystyrolketten dar. Das Homopolymer des verwendeten Polystyrols besitzt eine zahlenmittlere Molmasse M_n von 4300 g/mol und einen PDI von 1,07.

AP 5.4 CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

Um das Kopplungsprodukt zu isolieren, wurden verschiedene Strategien verfolgt. Die Säulenchromatographie mit Sephadex™ LH-20 brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Sephadex™ ist ein Säulenmaterial, wie es auch in GPC Säulen verwendet wird. Es trennt also nach der Größe des Analyten und nicht nach dessen chemischen Eigenschaften. Für diese recht niedermolekularen Polymere ist Sephadex™ jedoch nicht sonderlich gut geeignet, sodass in den ersten Fraktionen stets Anteile des reinen Chromophors mit eluierten. Aus diesem Grund wurde auf eine konventionelle Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 als Säulenmaterial zurückgegriffen.

Mittels Dünnschichtchromatographie (DC) wurde als bestes Laufmittel ein Gemisch aus Petrolether : Methylenchlorid = 1 : 2 ermittelt. Nach der präparativen Chromatographie mit einer 30 cm hohen und im Durchmesser 4,5 cm dicken Säule, wurde die einzelnen Fraktionen per DC untersucht, was in Abbildung 61 zu sehen ist.

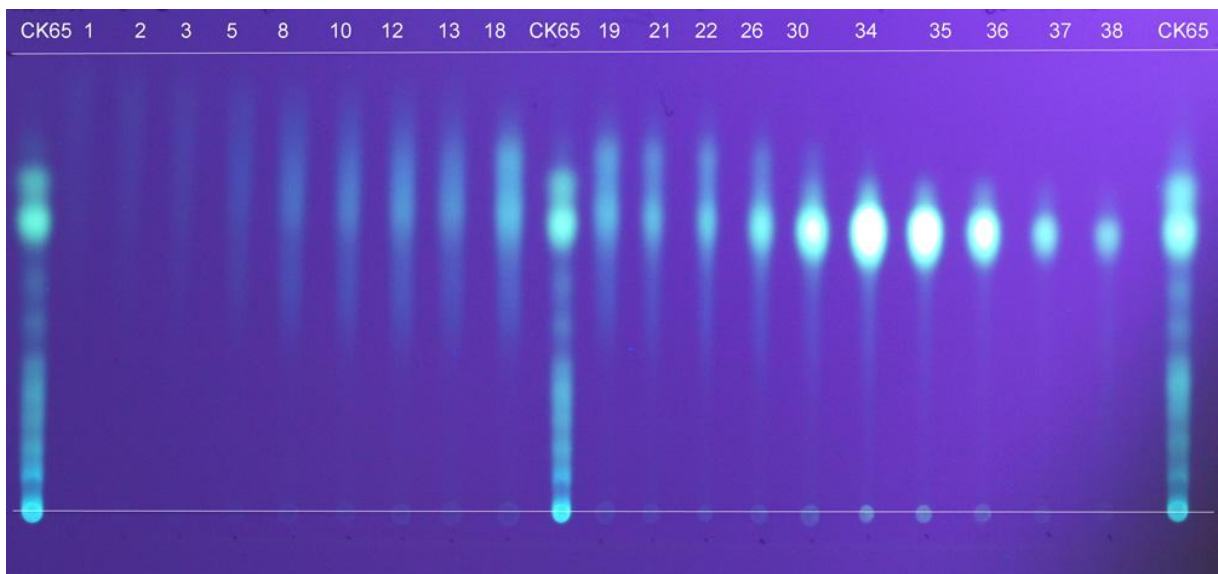


Abbildung 61: Dünnschichtchromatogramm der Fraktionen aus der Säulenchromatographie mit Kieselgel 60.

Fraktionen mit gleicher Zusammensetzung wurden vereinigt und mittels GPC untersucht. In Abbildung 62 sind die ersten sechs vereinigten Fraktionen als Elugramm, aufgetragen über die Zeit, dargestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, wie mit fortschreitenden Fraktionen der Anteil des Polymers mit eingebautem Chromophor (A) abnimmt und bereits ab Fraktion 14 der Fünf- (C) und der Dreikern (D) mit eluiert werden. Der Peak zwischen 15 und 16 Minuten (B) entspricht dem Homopolymer.

Das Polymer unter Fraktion 1-3 weist eine zahlenmittlere Molmasse M_n von 6.800 g/mol auf mit einem PDI von 1,23. Damit war die Darstellung von *Rod/Coil*-Copolymeren im Mikroreaktor mittels anionischer Polymerisation unter Erreichung einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung erfolgreich möglich. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die beidseitige Anlagerung der Polymerketten an das starre Chromophor bestätigt werden.

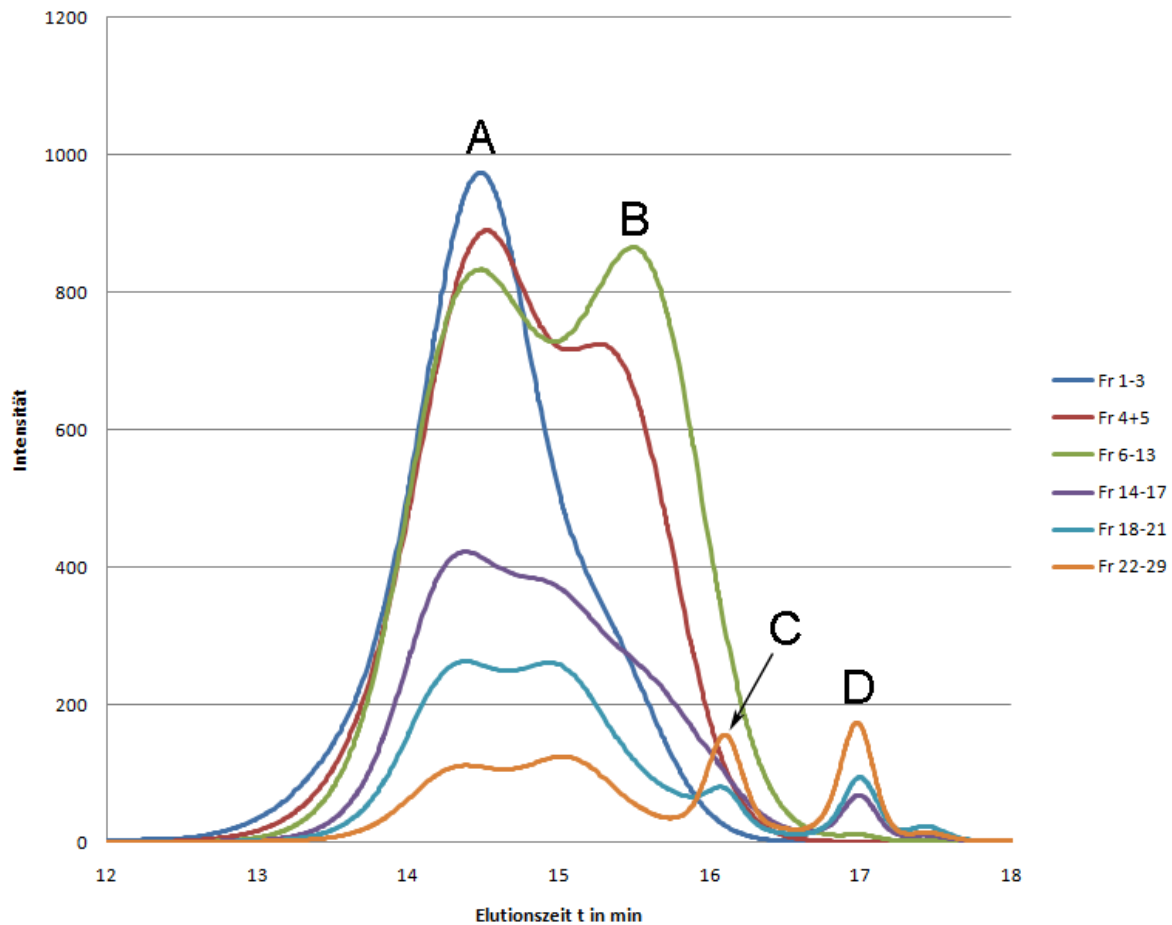


Abbildung 62: GPC Elugramme der Fraktionen nach Säulenchromatographie an Kieselgel 60.

AP 5.5 ERWEITERUNG DER UNTERSUCHUNGEN AUF ANDERE CHROMOPHORE

Nach der erfolgreichen Darstellung von Block-Copolymeren mit chromophorem Rückgrat, wurde die Synthesemethode auf weitere chromophore Verbindungen erweitert, welche in Abbildung 63 abgebildet sind.

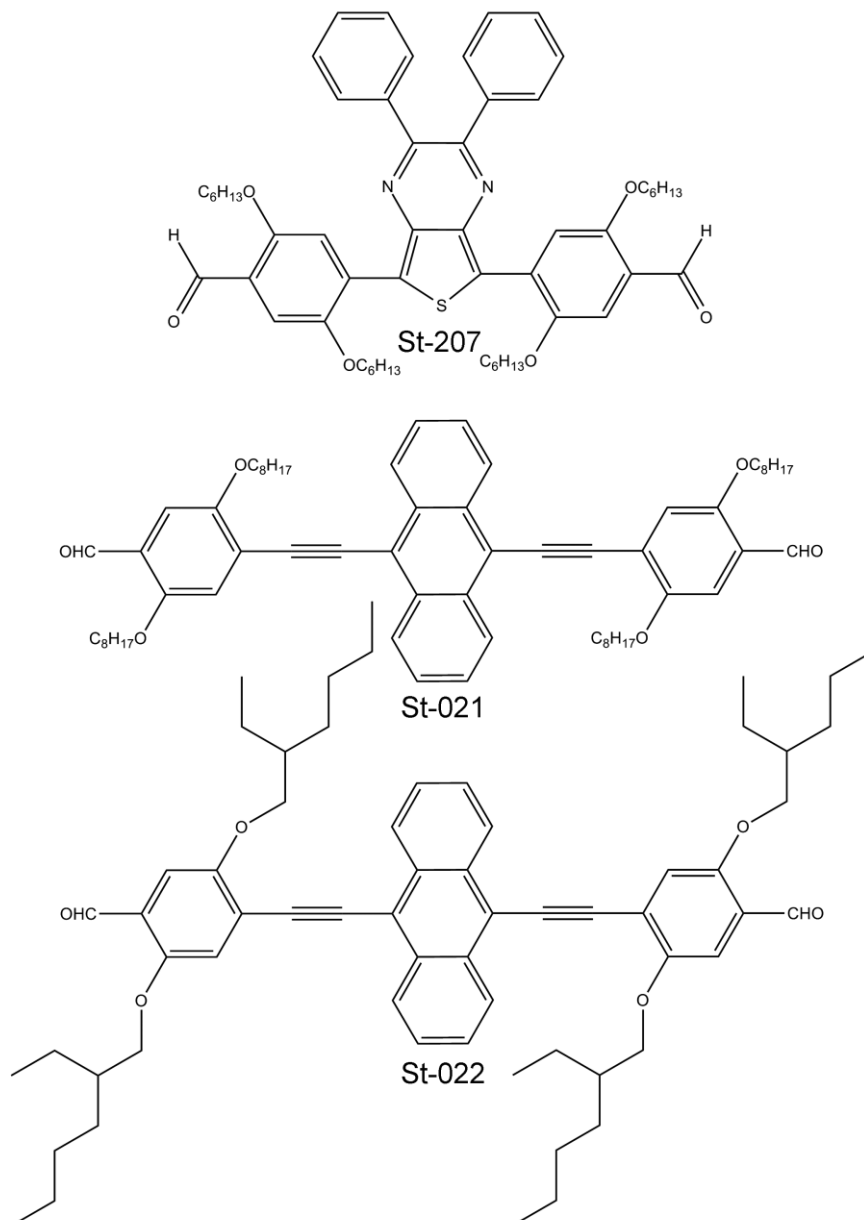


Abbildung 63: Weitere Chromophore, die für die Darstellung von Rod/Coil-Copolymeren verwendet wurden.

Die Umsetzungen obengenannter Chromophore mit anionischen Polystyrolketten erfolgte wie bei Probe CK65. Die Temperatur lag bei 22 °C, die Initiatorkonzentration war 0,088 mol/l und die Volumenkonzentration der Monomerlösung betrug 10,1 % (St-207) bzw. 10,3 % (St-021/St-022). In Tabelle 23 sind die jeweiligen Reaktionsbedingungen angegeben.

Probe	$M_{berechnet}$ in g/mol	Quench	$\dot{V}(Mono)$ in ml/min	$\dot{V}(BuLi)$ in ml/min
CK66	6.800	St-207	2	0,712
CK75	4.900	St-021	2	0,988
CK76	4.900	St-022	2	0,988

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen beim Einsatz der Chromophore St-207, St-021 und St-022.

Nach der Isolierung der Polymere wurden folgende Ergebnisse per GPC erhalten:

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
CK66	6.100	7.000	1,14
CK75	5.000	5.900	1,18
CK76	4.200	4.800	1,13

Abbildung 64 zeigt die GPC Elugramme der synthetisierten Verbindungen. Bei CK75 und CK76 sind die Verbindungen vor der Aufreinigung dargestellt. In beiden Fällen entspricht der erste Peak dem reinen Chromophor. Die kleine Schulter bei den Elugrammen ist das Homopolymer und der Hauptpeak entspricht dem Kopplungsprodukt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit konnte das nicht umgesetzte Chromophor durch Waschen mit n-Hexan entfernt werden. Zuvor wurde das Polymer statt in Ethanol ebenfalls in n-Hexan ausgefällt. CK66 wurde analog zu CK65 aufgereinigt.

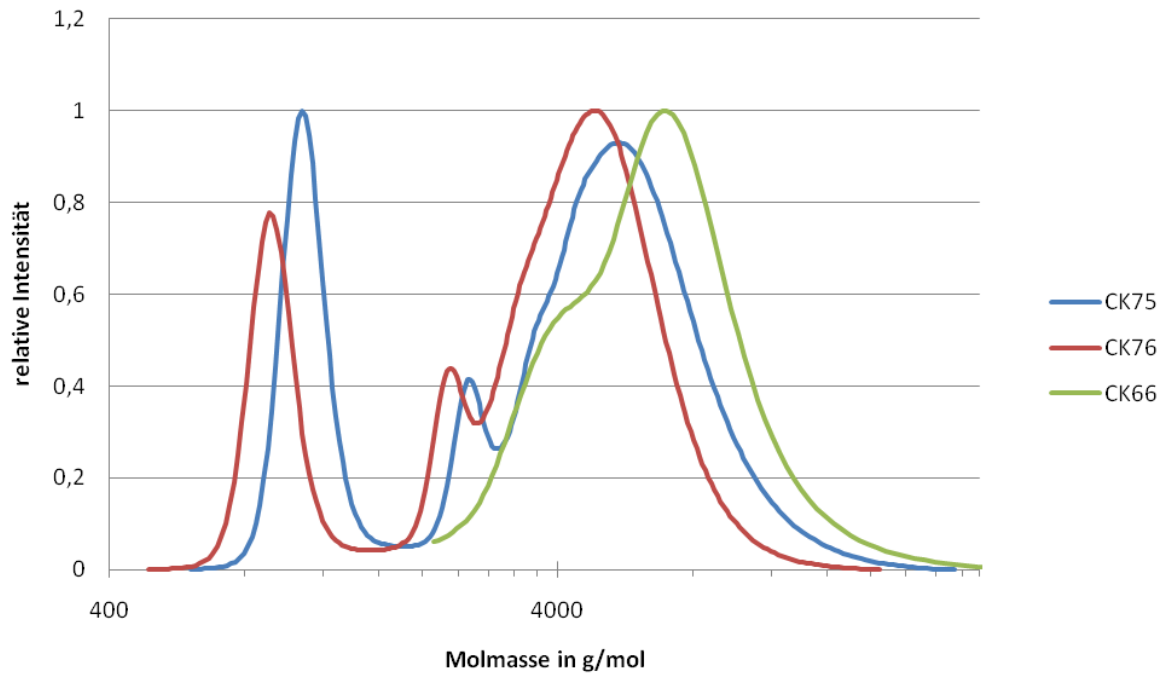


Abbildung 64: GPC Elugramme der Kopplungsprodukte CK66, CK75 und CK76.

Die Kopplung von lebenden anionischen Polystyrolketten an ein Chromophor mit zwei Aldehydgruppen konnte somit erfolgreich auf weitere chromophore Verbindungen adaptiert werden. Die erhalten Molmassen lagen im zu erwartenden Bereich und die Molmassenverteilungen waren mit PDI Werten unterhalb von 1,2 sehr eng.

ZUSÄTZLICHE ARBEITEN

Im Zuge der Projektverlängerung wurden zusätzliche Untersuchungen auf dem Gebiet der anionischen Polymerisation im Mikroreaktor durchgeführt, die so in den Arbeitspaketen des Projektes ursprünglich nicht vorgesehen waren. So ist ein alternativer Initiator zu Butyllithium getestet worden, sowohl in Batch- als auch in Mikroreaktorversuchen. Darüber hinaus hatten die durchgeführten Strömungssimulationen gezeigt, dass im Raupenmischer des IMM kein reines Mischen nach dem *split-and-recombine*-Prinzip, sondern eine Überlagerung mit chaotischen Verwirbelungen vorliegt. Daher wurden in Kooperation mit dem IMM und der TUHH Anstrengungen unternommen, um mit Hilfe von CFD Simulationen die Mischleistung des Raupenmischers durch Optimierung der Geometrie weiter zu verbessern.

NATRIUMNAPHTHALID ALS INITIATOR

HERSTELLUNG DER NATRIUMNAPHTHALID-LÖSUNG

Wie im Abschnitt AP 1 bereits gezeigt, existieren neben den Additionsinitiatoren solche, die als Elektronenübertrager fungieren. Als wichtigster Vertreter dieser Klasse gilt Natriumnaphthalid, welches an Stelle von Butyllithium zum Start der Reaktion eingesetzt wurde. Eine derartige Reaktion im Mikroreaktor ist bisher noch nicht publiziert worden und stellt daher ein Novum unter den Polymerisationstechniken in mikrostrukturierten Reaktoren dar.

Wie schon bei den Arbeiten mit BuLi als Initiator, musste auch bei Naphthalin/Natrium auf einen strikten Ausschluss von protischen Verunreinigungen geachtet werden. Da Natriumnaphthalid nicht lagerfähig ist, muss es vor dem Gebrauch stets frisch hergestellt werden.

Zu diesem Zweck wird 1 g (7,8 mmol) Naphthalin in einem sekurierten Schlenkgefäß unter einer Argonatmosphäre aufgeschmolzen und die Ar-Atmosphäre nach dem Erstarren des Naphthalins abgesaugt. Anschließend wird das Schlenkgefäß erneut mit Argon gefüllt und 0,2 g (8,7 mmol) frisch geschnittenes Natrium sowie ein Rührfisch im Argongegenstrom in das Schlenkgefäß gegeben. Die zugegebenen Substanzen werden geschmolzen und das Argon nach dem Erstarren des Natriums und des Naphthalins mit einer Vakuumpumpe entfernt. Anschließend wird das Schlenkgefäß mit neuem Argon gefüllt. Diese Prozedur wird noch zwei weitere Male wiederholt. Nun werden in das Schlenkgefäß unter ständigem Rühren 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich tief dunkelgrün.

Die Lösung wird noch 60 Minuten gerührt. Die Konzentration der Initiatorlösung wird durch Titration gegen 0,1 molare Salzsäure bestimmt.

Um die Ergebnisse einordnen zu können, wurden neben den Versuchen im Mikroreaktor auch Batchversuche durchgeführt.

ERGEBNISSE DER BATCHSYNTHESEN

In einem sekurierten Rundkolben werden 20 mL trockenes THF inert vorgelegt. Nun wird tropfenweise Initiatorlösung zugegeben, bis die Lösung gerade noch leicht grün bleibt. Abhängig von der Zielmolmasse und der Konzentration der Initiatorlösung wird die entsprechende Menge an Initiatorlösung in den Kolben gegeben. Die Lösung färbt sich grün. Die Lösung wird mittels einer Trockeneis/Isopropanol-Mischung auf -78°C abgekühlt und unter starkem Rühren werden 2 ml (178 mmol) Styrol möglichst schnell zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort nach Zugabe des Monomers orange. Durch Zugabe der Reaktionslösung in Methanol kann das entstandene Polymer ausgefällt werden. Nach dem Ausfällen wird das Polymer abfiltriert und getrocknet.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
NaNaph1	17.000	17.400	27.700	1,59
NaNaph2	4.000	9.000	13.500	1,50
NaNaph3	2.000	6.000	8.600	1,44
NaNaph4	4.000	13.100	20.300	1,55

Tabelle 24: Ergebnisse der Batchsynthesen mit Natriumnaphthalid als Initiator.

Wie man den erhaltenen Molmassen entnehmen kann, sind diese teilweise deutlich höher als berechnet. Die PDIs liegen mit Werten zwischen 1,4 und 1,6 in einem ähnlichen Bereich, wie die der Batchsynthesen mit BuLi als Initiator.

ERGEBNISSE DER SYNTHESSEN IM MIKROREAKTOR

Für die Synthesen im Mikroreaktor wurde erneut der Raupenmischer vom IMM eingesetzt. Der Aufbau glich dem für die Synthesen mit Butyllithium. In Tabelle 25 sind die Reaktionsbedingungen für die Synthesen aufgezeigt. Alle Reaktionen wurden bei 23°C durchgeführt, mit einer Initiatorkonzentration von 0,08 mol/l und einer 10,3%igen Monomerlösung.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	$\dot{V}(\text{Mono})$ in ml/min	$\dot{V}(\text{BuLi})$ in ml/min
NaNaph_MR1	5.200	2	0,90
NaNaph_MR2	8.000	2	0,58
NaNaph_MR3	12.000	2	0,39
NaNaph_MR4	20.000	2	0,23

Tabelle 25: Durchgeführte Synthesen im Raupenmischer mit Natriumnaphthalid als Initiator.

Die orange Farbe der Polystyrylanionen am Ende des Mixers war zumindest bei den ersten Synthesen sehr intensiv, was in Abbildung 65 deutlich zu sehen ist.

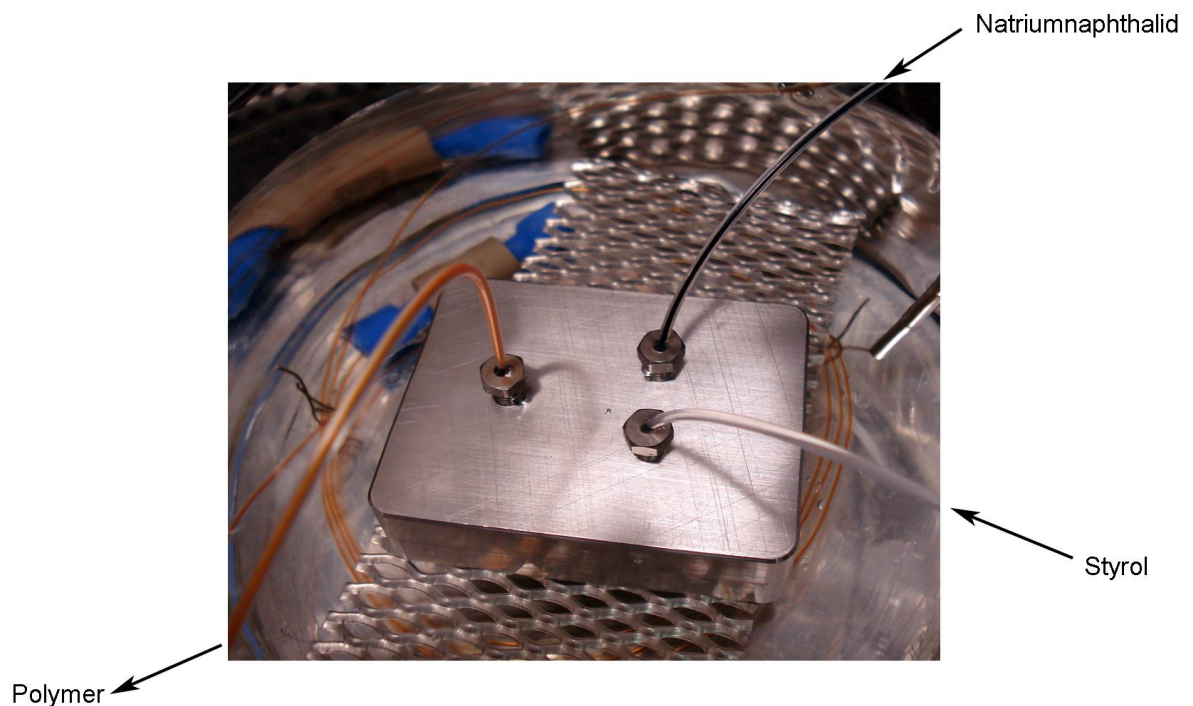


Abbildung 65: Polymerisation von Styrol mittel Natriumnaphthalid im Raupenmischer.

Die Ergebnisse der Homopolymerisationen sind in Tabelle 26 dargestellt. Die erhaltenen Molmassen sind teils deutlich höher als berechnet. Die Molmassenverteilungen jedoch sind signifikant enger als die der Batch-Synthesen. Besonders deutlich wird dies, wenn die PDI-Werte über die Molmassen aufgetragen werden, wie in Abbildung 66 gezeigt.

Probe	$M_{\text{berechnet}}$ in g/mol	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
NaNaph_MR1	5.200	17.200	21.100	1,23
NaNaph_MR2	8.000	16.700	20.300	1,22
NaNaph_MR3	12.000	97.700	122.000	1,25
NaNaph_MR4	20.000	90.900	119.000	1,31

Tabelle 26: Ergebnisse der GPC Analysen beim Einsetz von Natriumnaphthalid als Initiator.

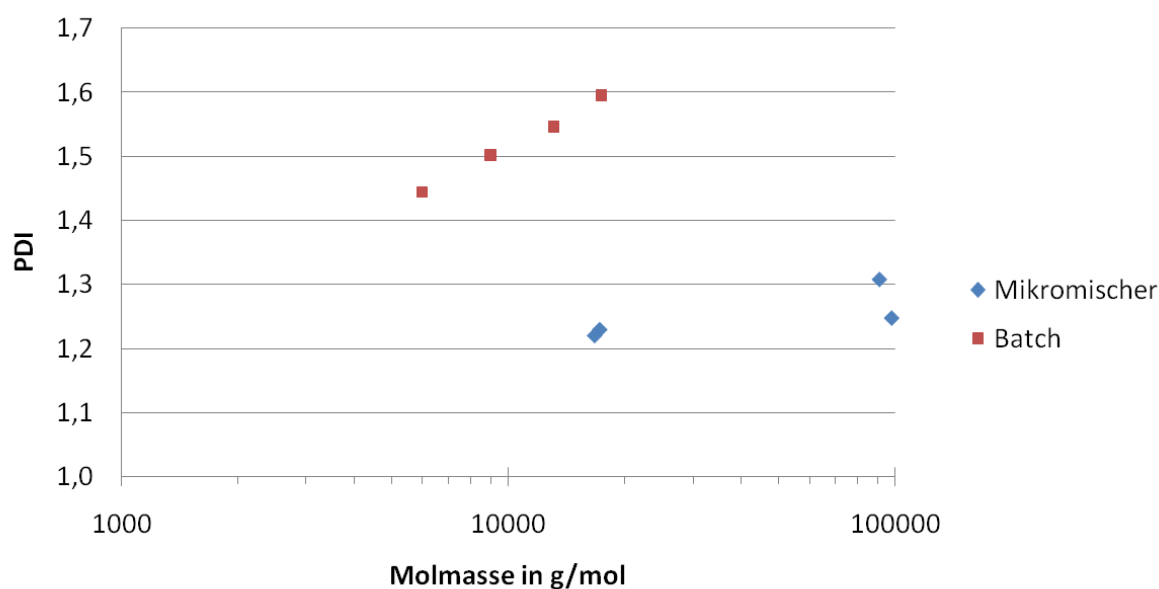


Abbildung 66: Molmassen und PDIs der Synthesen mit Na-Naphthalid im Batch und im Mikroreaktor.

Die Polymerisation von Styrol mittels Natriumnaphthalid in mikrostrukturierten Apparaten konnte damit erstmalig erfolgreich durchgeführt werden. Im Vergleich zu den parallel durchgeführten Batch-Synthesen konnte aufgrund der engeren Molekulargewichtsverteilungen die Vorteilhaftigkeit der Mikroreaktionstechnik hinsichtlich einer schnelleren Vermischung und einer besseren Wärmeabfuhr demonstriert werden. In weiterführenden Arbeiten sollen zunächst ähnlich geringe Abweichungen zwischen theoretischen und gefundenen Molmassen erzielt werden, wie für den Initiator BuLi in Kombination mit dem Raupenmischer, um dann im nächsten Schritt Chromophore in das Polymerrückgrat einzubauen. Ziel einer noch laufenden Promotionsarbeit am ITUC ist es, auf diesem Wege einen Zugang zur kontinuierlichen Synthese von Multi-Block-Copolymeren zu schaffen.

OPTIMIERUNG DES RAUPENMISCHERS

Wie bereits im Abschnitt AP 2.3 beschrieben, herrschen im Raupenmischer chaotische Strömungsverhältnisse. Ursächlich hierfür sind die fortwährenden Umlenkungen der Fluide durch die Kanalgeometrie. Die gefundenen Strömungsverhältnisse können allgemein auf die Ausbildung von Dean-Wirbeln zurückgeführt werden. Allerdings zeigt sich bei genaueren Untersuchungen der Konzentrationsfelder, dass die Vermischung örtlich inhomogen erfolgt (s. Abbildung 67). Aufgrund der periodischen Anordnung von gleichen Mischelementen können sich die Dean-Wirbel nicht vollständig entwickeln, da nicht genügend Zeit für die Ausbildung zur Verfügung steht. Für eine schnelle Durchmischung wäre allerdings eine gleichmäßige Ausbildung der Wirbel vorteilhaft. Insbesondere für die Durchführung der anionischen Polymerisation erscheint eine homogene Ausbildung von Sekundärwirbeln erstrebenswert, da in diesem Fall ein gleichzeitiger Start aller Ketten gewährleistet wäre. Aus diesem Grund erfolgten strömungstechnische Optimierungen des Raupenmischers mit der Zielsetzung, die Mischgeschwindigkeit zu erhöhen und einen gleichzeitigen Start aller

aktiven Ketten zu gewährleisten.

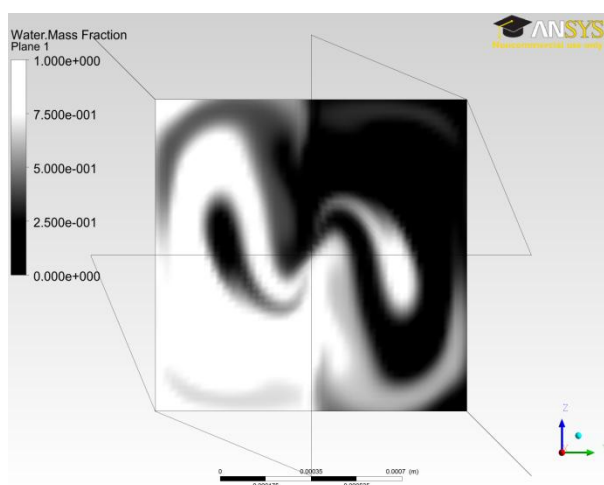


Abbildung 67: Konzentrationsfelder im Standard-Raupenmischer bei niedrigem (A) und hohem Volumenstrom (B).

Ausgangspunkt der Optimierungen war die Annahme, dass die gefundenen Sekundärströmungen als Dean-Wirbel beschrieben werden können. Das Auftreten von Dean-Wirbeln kann anhand der Dean-Zahl De abgeschätzt werden^[53]:

$$De = Re \sqrt{\frac{d}{2r}}, \quad 3$$

Die Ausbildung von Wirbeln ist damit abhängig von der Reynolds-Zahl Re , dem Durchmesser d des Kanals und dem Radius r der Krümmung. Die Reynolds-Zahl^[53] ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}. \quad 4$$

Re hängt demnach von der Strömungsgeschwindigkeit v , dem Durchmesser des Kanals d , der Dichte ρ und der Viskosität η des Fluids ab.

Es ist ersichtlich, dass die Wirbelbildung durch Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit oder des Kanaldurchmessers verstärkt werden kann. Alternativ bewirkt die Verkleinerung des Krümmungsradius auch eine Intensivierung der Wirbelbildung. Die Ausbildung von Wirbeln wird im Allgemeinen bei Dean-Zahlen größer 30 beobachtet.

Das Auftreten von Dean-Wirbeln ist primär auf die Trägheit der Fluide zurück zu führen. Die Teilchen sind an Krümmungen zunächst bestrebt, die ursprüngliche Fließrichtung beizubehalten. Dadurch strömen die Fluidteilchen vom Inneren an den Rand des Kanals, wodurch sich aufgrund der inneren Reibung Dean-Wirbel entstehen.

Da die Trägheit eine zentrale Rolle für diese Sekundärströmung spielt, ist das Ausmaß der Wirbelbildung weiterhin von der Zeit abhängig, die für die Ausbildung zur Verfügung steht. Ist diese Zeit zu kurz, wird die in die Flüssigkeit eingebrachte Energie nicht effizient genutzt und die Wirbelbildung ist schwächer. Dieses Problem tritt beim herkömmlichen Design des Raupenmischers auf. Die Wirbelbildung erfolgt nur in abgeschwächter Form.

Ausgehend von der Standardgeometrie (Standard-Raupenmischer, wie bereits vorgestellt) und den Betrachtungen zur Dean-Zahl ergeben sich zwei erfolgsversprechende Möglichkeiten, die Konvektion zu steigern: Zum einen kann die Geometrie in Strömungsrichtung gestaucht werden und zum anderen ist es möglich, die Anordnung der SAR-Elemente zu verändern.

Beide Möglichkeiten zur Veränderung der Mischergeometrie wurden im Rahmen des Projektes mittels CFD-Rechnungen evaluiert. Für eine umfassende Bewertung der beiden

Ansätze wurde eine Reihe von neuen Mischergeometrien entworfen. Zur Beurteilung des Einflusses der Stauchung auf die Mischgeschwindigkeit fanden unterschiedlich stark getauchte Mischer Eingang in die Untersuchung. Die Länge der Geometrie konnte in einem Bereich vom 0,25 bis 5-fachen der Ausgangsmischerlänge variiert werden. Eine 0,25-fache Stauchung entspricht hierbei einer Stauchung des Mischers in Strömungsrichtung auf ein Viertel seiner Ausgangslänge. Die Höhe und Breite der Ausgangsgeometrie wurden beibehalten. Dementsprechend entspricht eine 5-fache „Stauchung“ einer Streckung der Mischerlänge auf das Fünffache. Die untersuchten Mischergeometrien werden im Folgenden mit dem Stauchungsfaktor benannt. In Abbildung 68 A – C sind ausgewählte skalierte Mischergeometrien dargestellt.

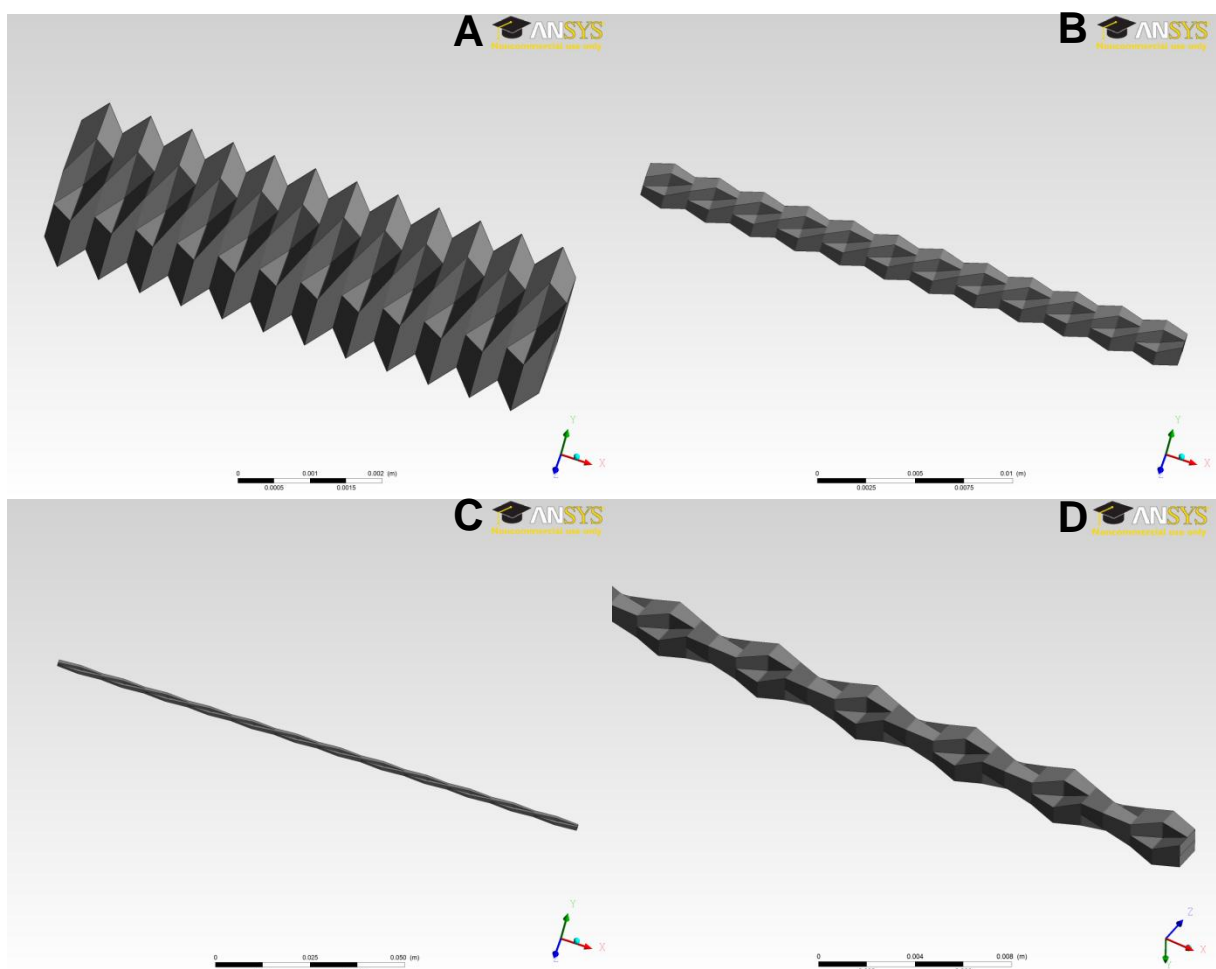


Abbildung 68: CFD Modelle der untersuchten Mischergeometrien: A skaliert auf 0,25x B Standard-Raupenmischer C skaliert auf 5x D neues Design.

Die Neuordnung der SAR-Elemente erfolgte unter der Annahme, dass die Zeit zur Ausbildung weitreichender Wirbel im Standard-Design nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund sind die Mischelemente im neuen Design so angeordnet, dass die Häufigkeit der abrupten Richtungsänderungen verringert wurde. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass die

Mischelemente derart angeordnet wurden, dass ein Sinus-förmiger Strömungsverlauf realisiert wird. Durch diese Maßnahme wird die Rotationsrichtung der Wirbel periodisch verändert (*blinking* der Wirbel)^[23, 54], wodurch eine verbesserte Durchmischung gewährleistet werden soll. Das neue Reaktordesign ist in Abbildung 68 **D** dargestellt. In der folgenden Diskussion wird dieser Mischer als „neues Design“ referenziert.

Zur Validierung der CFD-Rechnungen sollte auf μ -LIF- (micro-Laser-Induced-Fluorescence) und μ -PIV-Messungen (micro-particle-Image-Velocity) zurückgegriffen werden^[55]. Mit diesen Methoden ist es möglich, zum einen dreidimensionale Konzentrationsfelder und zum anderen dreidimensionale Geschwindigkeitsfelder in Mikroapparaturen zu visualisieren. Ein Vergleich der gemessenen Daten mit den berechneten Werten ermöglicht eine Beurteilung der Qualität der CFD-Rechnungen. Zur verlässlichen Vermessung des Mixers mittels μ -LIF und μ -PIV, ist es erforderlich, dass die Mischzone zum einen zugänglich für optische Messungen und zum anderen ausreichend groß dimensioniert ist. Deshalb wurde als Material für einen Prototypen PMMA gewählt und die Dimensionen des Mixers auf eine Kanalbreite von 1200 μm festgesetzt. Die Größe des Mixers ist hierbei ein Kompromiss aus den Anforderungen einer ausreichenden Vermessbarkeit und einer ausreichenden Mischgeschwindigkeit.

Zur Quantifizierung der Mischgeschwindigkeit wurde erneut die schon eingeführte Mischzeit t_M eingesetzt. Allerdings musste die Zielmischqualität auf 90% reduziert werden, da anderenfalls ein Vergleich der verschiedenen Geometrien nicht möglich gewesen wäre. Der Grund hierfür ist in den relativ großen Dimensionen zu suchen, da durch diese relativ große Abstände zwischen den zu vermischenden Fluiden überwunden werden müssen.

In Hinblick auf die technische Relevanz neuer oder optimierter Mixer muss zusätzlich zur Mischleistung auch die Leistung betrachtet werden, die für die Erzeugung einer hohen Mischgeschwindigkeit benötigt wird. Aus diesem Grund erfolgten zusätzliche Untersuchungen hinsichtlich des spezifischen Leistungseintrags P/m , welcher aus dem Druckabfall über die Mischgeometrie bestimmt werden kann.

ERGEBNISSE

Die Validierung der CFD-Rechnungen erfolgte, wie schon eingeführt, mittels μ -LIF Messungen des Standard-Raupenmischer. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Michael Schlüter (Institut für Mehrphasenströmung, TU Hamburg-Harburg) durchgeführt. Abbildung 69 stellt die Ergebnisse der CFD-Rechnungen denen der μ -LIF Messungen gegenüber. Es ist zu erkennen, dass die qualitativen Merkmale der Strömung von den CFD-Rechnungen verlässlich wiedergegeben werden. Die Unterschiede im unteren Bereich der μ -LIF Bilder sind darauf zurückzuführen, dass während den Messungen keine

vollständige Durchdringung des Mischers gewährleistet werden konnte und deshalb für die unteren Bereiche des Mischers keine Daten erhalten werden konnten. Trotz dieses experimentellen Problems konnte eine, für die strömungsmechanische Optimierung ausreichend hohe, Auflösung der CFD-Rechnungen bestätigt werden.

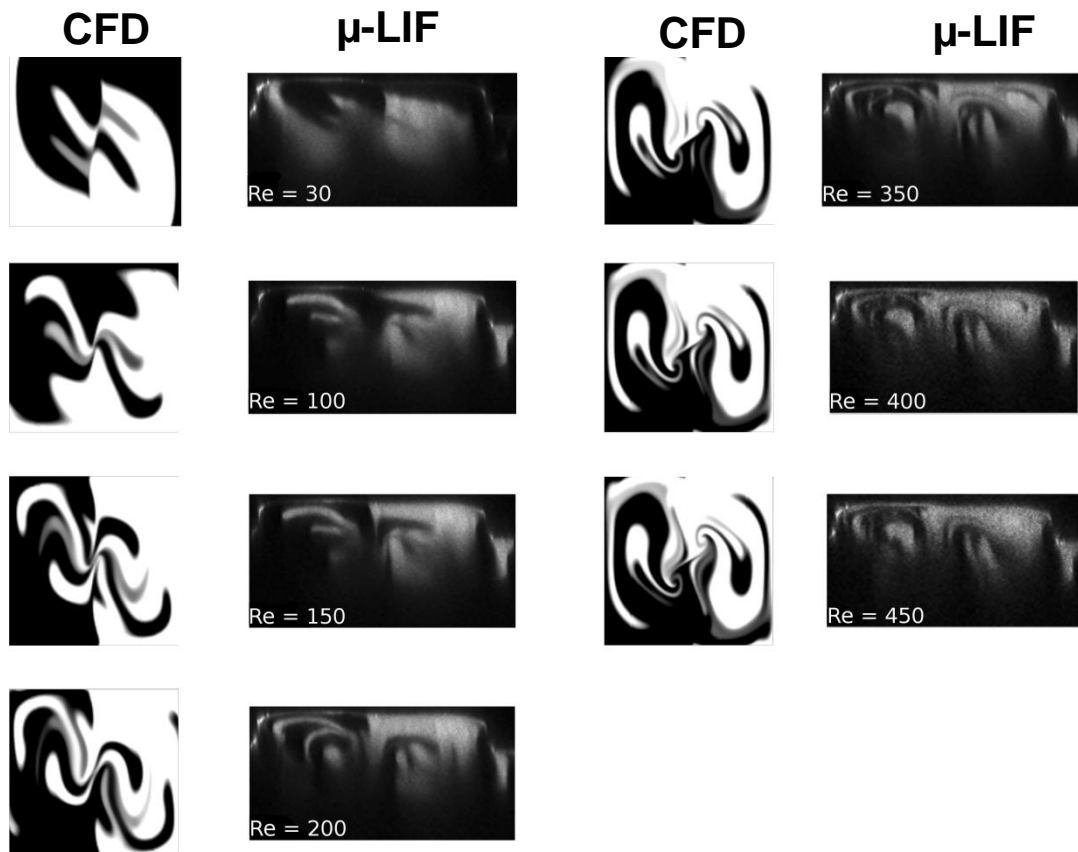


Abbildung 69: Vergleich der CFD-Ergebnisse mit μ -LIF-Messungen. Die jeweils linken Bilder zeigen die mittels CFD-Rechnungen erhaltenen Konzentrationsfelder, die jeweils rechten Bilder die mittels μ -LIF-Messungen erhaltenen Konzentrationsfelder.

Die Auswertung der CFD Rechnungen zeigt, dass die angestrebten Veränderungen des Strömungsverlaufs gefunden werden. Eine Stauchung des Mischers intensiviert die Konvektion, da der Radius der Umlenkungen reduziert wird. Der Energieeintrag steigt und damit auch die Mischgeschwindigkeit. Umgekehrt resultiert aus einer Streckung der Geometrie eine Vergrößerung des Krümmungsradiuses und damit eine Verringerung der Konvektion (s. Abbildung 70 A -C).

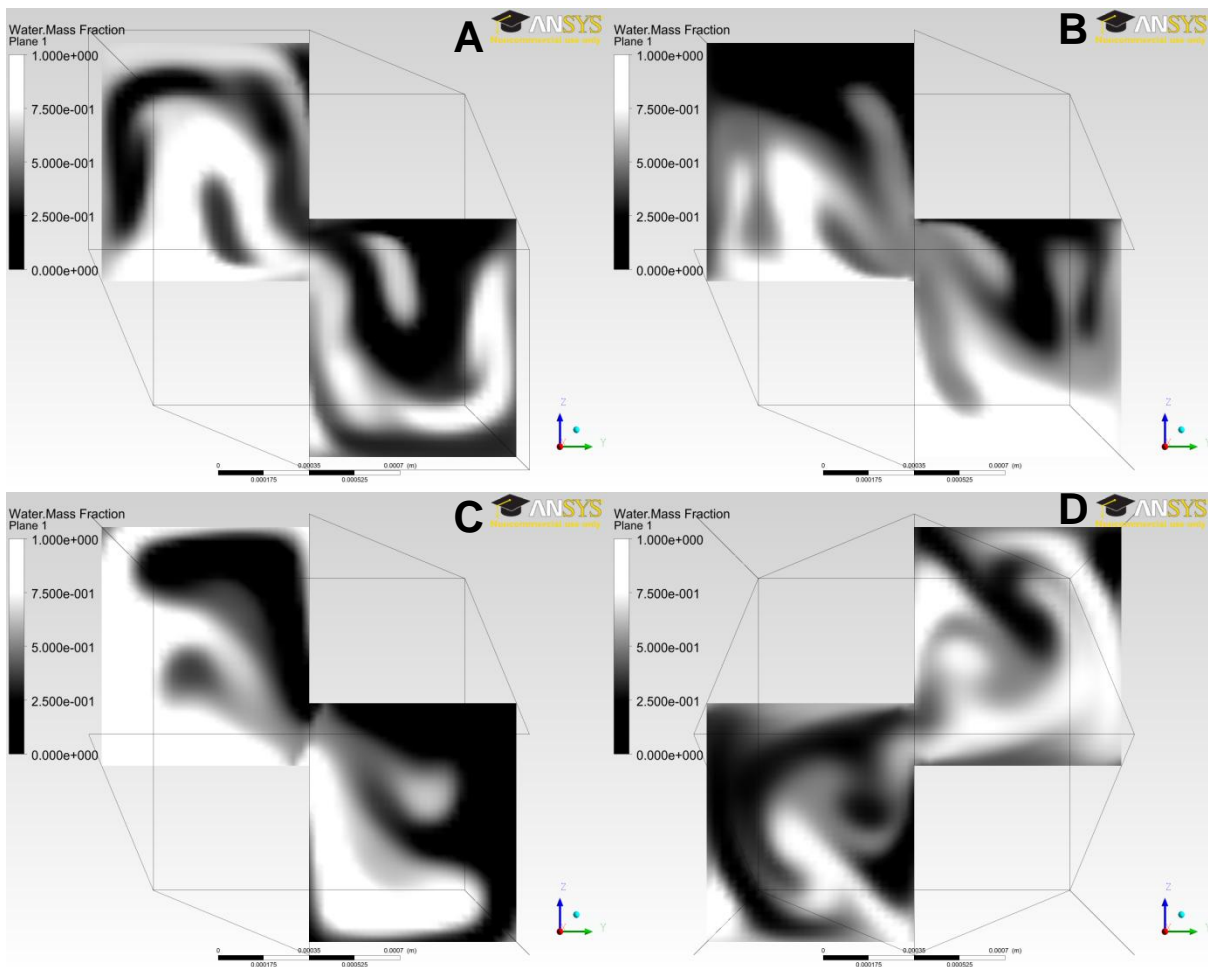


Abbildung 70: Mittels CFD berechnete Konzentrationsfelder. Alle Bilder wurden für gleiche Betriebsbedingungen erstellt. Für alle Bilder wurde dieselbe relative Position in den jeweiligen Mischern gewählt. A skaliert auf 0,25x B Standard-Raupenmischer C skaliert auf 5x D neues Design.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die angestrebte Intensivierung der Wirbelbildung durch die Umordnung der Elemente erreicht wird. Bei der optischen Begutachtung der Konzentrationsfelder wird eine, im Vergleich zur Standardgeometrie, homogenere Verteilung der Fluide gefunden. Abbildung 69 veranschaulicht die Unterschiede der einzelnen Mischergeometrien.

Wie aus Gleichung 3 hervorgeht, steigt das Ausmaß der Wirbelbildung mit steigender Reynoldszahl. Sofern die gleichen Fluide und Kanalabmessungen verwendet werden, kann eine Vergrößerung der Reynoldszahl nur durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit, respektive einem höheren Volumenstrom, erreicht werden. Sowohl für die Stauchung als auch für das neue Design kann dieser Zusammenhang bestätigt werden. In Abbildung 71 ist die Zeit zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung als Funktion der Reynolds-Zahl für die einzelnen untersuchten Mischer dargestellt.

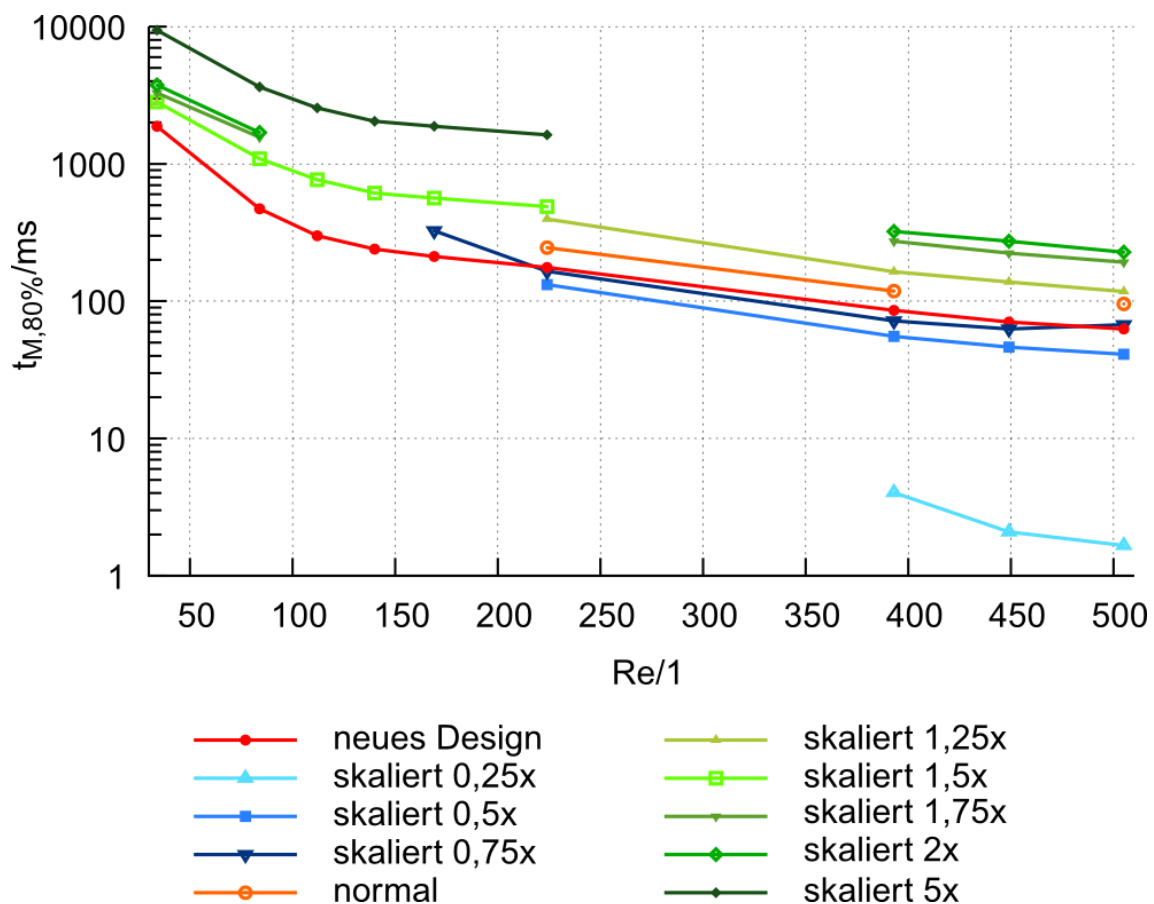


Abbildung 71: Abhängigkeit der Mischzeit zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung von der Reynolds-Zahl für alle untersuchten Geometrien.

Die Zeiten zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung liegen für die untersuchten Mischer zwischen 10000 und 1 ms. Die Mischgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Reynolds-Zahl, was auf die zunehmende Konvektion zurück zu führen ist. Bei den Abhängigkeiten der Mischzeiten von der Reynolds-Zahl fällt auf, dass nur der Mischer mit dem neuen Design im gesamten untersuchten Bereich die Zielvorgabe einer 90%igen Durchmischung erreicht. Demnach ist dieser Mischer am universellsten einsetzbar, da er über einen weiten Bereich von Betriebsbedingungen eine gute und schnelle Vermischung gewährleistet.

Die Intensivierung der Wirbelbildung durch Stauchung oder Umordnung der Mischererelemente spiegelt sich auch in den Mischzeiten wider. Verglichen mit dem Standard Raupenmischer verringern sich die Mischzeiten durch Stauchung oder Umordnung, eine Streckung bewirkt das Gegenteil.

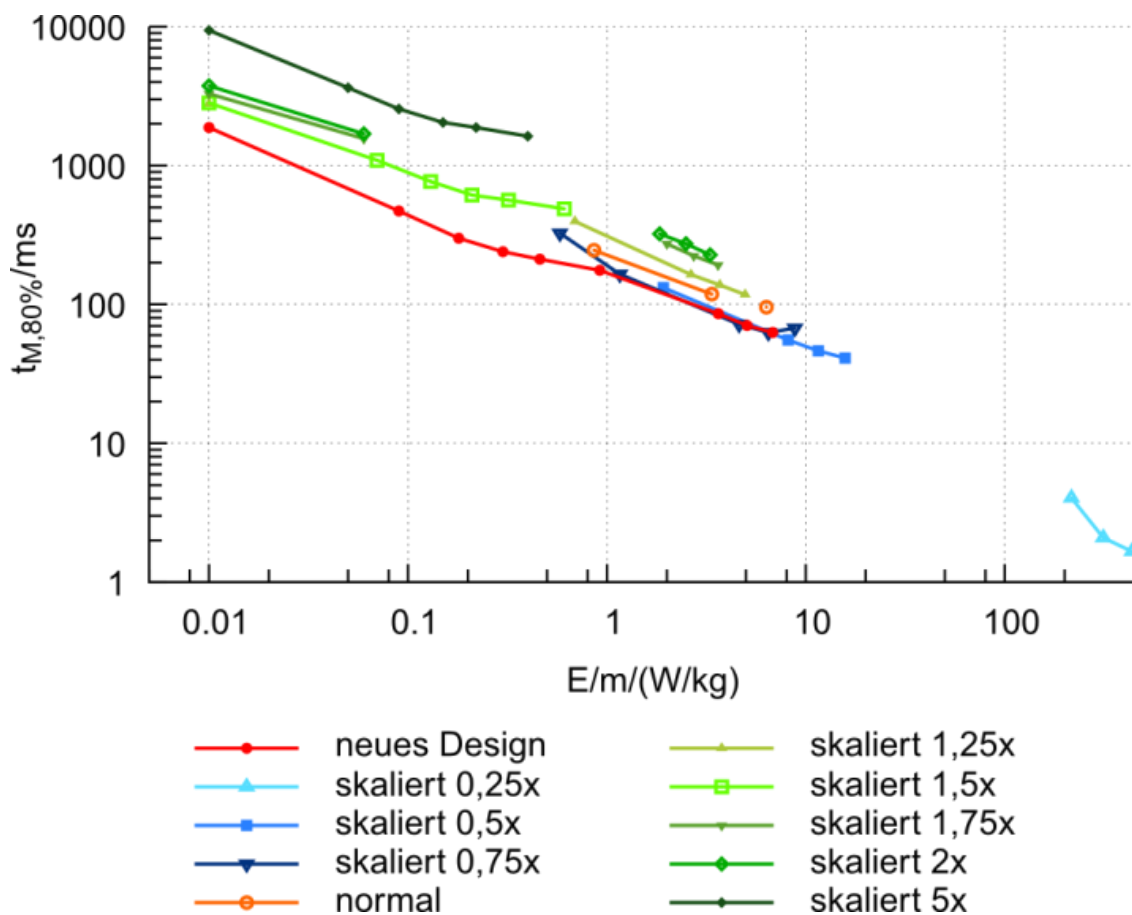


Abbildung 72: Abhängigkeit der Mischzeit zur Erreichung einer 90%igen Durchmischung von der spezifischen Leistung für alle untersuchten Geometrien.

Zusätzlich zur Steigerung der Mischgeschwindigkeit kann sowohl durch Stauchung als auch durch eine Umordnung der Mischelemente die spezifische Leistung, die zur Erreichung einer vorgegebenen Mischzeit benötigt wird, reduziert werden. In Abbildung 72 ist die Mischzeit in Abhängigkeit von der spezifischen Leistung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Mischer mit dem neuen Design nicht nur über den gesamten Bereich der untersuchten Betriebsbedingungen die vorgegebene Mischqualität gewährleistet, sondern auch, dass die aufgebrauchte Leistung sehr effizient in die Flüssigkeiten eingetragen wird. Daraus ergibt sich ein geringerer Energiebedarf zum Fördern der Reaktionsmedien. Die gestauchten Varianten mit einer Stauchung auf das 0,5 und 0,75-fache der Standardlänge benötigen ähnliche spezifische Leistungen. Allerdings ist es mit diesen Mixern nur in einem relativ kleinen Bereich der Betriebsbedingungen möglich, die vorgegebene Mischqualität von 90 % zu erreichen.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Veränderung der Mischergeometrie des Raupenmischers die Mischleistung gesteigert werden kann. Die angestrebte Intensivierung der Wirbelbildung kann sowohl durch Stauchung als auch durch Umordnung der Mischelemente erreicht werden. Zusätzlich zur Verbesserung der Mischgeschwindigkeit kann die aufzubringende spezifische Leistung reduziert werden. Insbesondere in Hinblick auf die technische Verwendung des Mixers ist dies vorteilhaft. Aus der Umordnung der Mischelemente kann der größte Nutzen gezogen werden. Diese Bewertung leitet sich aus folgenden Punkten ab:

1. Mit dem neuen Design ist es möglich, im gesamten untersuchten Bereich der Betriebsbedingungen die vorgegebene Mischgüte zu erreichen.
2. Die Mischgeschwindigkeiten sind größer als beim Standard-Raupenmischer.
3. Die eingesetzte Energie wird effizient in Konvektion umgewandelt.

Gegenwärtig befinden sich verschiedene Varianten der berechneten Mischer beim Institut für Mikrotechnik Mainz in der Herstellung. Diese Mischer sollen nach der Fertigstellung am Institut für Mehrphasenströmung an der TU Hamburg-Harburg mittels μ -LIF und μ -PIV vermessen werden. Mit diesen Untersuchungen sollen die Ergebnisse der CFD-Rechnungen experimentell untermauert werden. Weiterhin sollen die Mischer zusätzlich mit Hilfe einer chemischen Reaktion, wie beispielsweise der Villermaux-Dushman-Reaktion, charakterisiert werden. Nach Abschluss des Mischerredesigns wird der optimierte Mischer am ITUC zur Synthese von Blockcopolymeren nach den entwickelten Vorschriften eingesetzt. Wir erwarten hierdurch die Realisierung höherer Durchsätze bei geringerem Energieaufwand und sehr kleinen PDIs.

Zur weiteren Optimierung des Raupenmischers erscheint auch eine Kombination der beiden untersuchten geometrischen Veränderungen sinnvoll. Durch diesen Ansatz sollte es möglich sein, die Vorteile des Mixers mit den umgeordneten Elementen mit einer nochmals höheren Mischgeschwindigkeit zu vereinen. Eine Überprüfung dieser Annahme wird in weiterführenden Untersuchungen erfolgen. Auch diese Arbeiten sind Teil eines laufenden Promotionsvorhabens am ITUC.

GEMEINSAMER AUSBLICK DER PROJEKTPARTNER

Das Verbundprojekt verlief für das Team um D. Kralisch am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU Jena sehr erfolgreich. Während der Projektlaufzeit wurden zwei Diplomarbeiten abgeschlossen und zwei sich anschließende Promotionsarbeiten mit den Schwerpunkten effiziente Synthese organischer Halbleitermaterialien durch Mikroverfahrenstechnik und CFD-Kalkulationen zur Optimierung der Syntheseführung begonnen. Die vielversprechenden Ergebnisse wurden auf einer Reihe von Fachtagungen vorgestellt und bisher teilweise publiziert. Diese Arbeiten wurden auch nach Projektende in lebendiger Kooperation mit dem Partner Jenpolymer Materials fortgesetzt.

Jenpolymer Materials arbeitet auf dem Gebiet der Photovoltaik Polymere (Oligomere) eng zusammen mit dem Institut für Photonische Technologien e. V. (ipht) in Jena, dem Physikalischen Institut der TU Ilmenau und dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff- Forschung e.V. Rudolstadt. In dieser Kooperation ist die Optimierung der Primärstruktur des zu synthetisierenden Donator Polymers erfolgt, und es werden gegenwärtig Hybridsolarzellen in Rudolstadt präpariert und gemeinsam mit den oben genannten Partnern getestet. Das KMU wird durch divergent konvergente Synthese Oligomere mit diesen Struktur synthetisieren und nach Abschluss dieser Arbeiten, die weiterhin bestehende in Kooperation mit der Gruppe von Dr. Kralisch und die vorhandene mikroverfahrenstechnische Anlage nutzen, um diese in Rod-Coil-Polymere überführen. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung dieser Polymere (mit optimierter Photoleiter-Einheit) kann dann die wissenschaftlich korrekte Diskussion hinsichtlich des Zusammenhangs von Prozessführung, Orientierung (übermolekulare Struktur) und resultierender Effizienz durch das Team um E. Klemm geführt werden.

Weitere Publikationen sind auch nach Abschluss der Arbeiten zur Initiierung der lebenden anionischen Polymerisation von Multiblock-Copolymeren mit Hilfe von Natriumnaphthalid geplant, bzw. werden auf die Einladung von Prof. Volker Hessel, Editor des neuen DeGruyter Journals „Green Processing & Synthesis“, hin demnächst eingereicht.

Aus der Präsentation der Ergebnisse ergaben sich für die Gruppe um D. Kralisch auch Kontakte zu einem renommierten Industrieunternehmen und Folgeaufträge zur Entwicklung mikroverfahrenstechnischer Prozesse in Höhe von ca. 100 T€. Die Entwicklung verlief so erfolgreich, dass das Unternehmen eine Überführung in den Produktionsmaßstab und den Ersatz des bisherigen Batch-Verfahrens plant.

Die Ergebnisse der entwicklungsbegleitenden Ökobilanzierung, die in diesem und anderen Verbundprojekten des Forschungsclusters „Novel Process Windows“ gewonnen werden konnten, eröffneten zudem die Chance, das Konzept auch in zwei europäische

Verbundprojekte zur Prozessintensivierung bestehender Produktionsprozesse einzubringen. Das Team am ITUC hat in diesen Projekten die Aufgabe der internen Entscheidungsunterstützung zur gezielten Entwicklung grüner chemischer Produktionsprozesse übernommen und setzt diese gemeinsam mit namhaften europäischen Unternehmen um.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, **2003**, p. 71.
- [2] Universität Ulm. Grundpraktikum "Makromolekulare Chemie". 2008.
Ref Type: Report
- [3] D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter. *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Weinheim, Wiley-VCH, **1999**.
- [4] H. Gilman, A. H. Haubein. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 66(9), 1515-1516.
- [5] [http://hiq.linde-gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/repositorybyalias/image_hplc/\\$file/hplc.gif](http://hiq.linde-gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/repositorybyalias/image_hplc/$file/hplc.gif). 20-8-2011.
- [6] D. Wilms, J. Klos, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(4), 343-356.
- [7] D. Wilms, J. Klos, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(4), 343-356.
- [8] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69(2), 612-&.
- [9] D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69(2), 624-&.
- [10] D. N. Bhattacharyya, M. Szwarc, C. L. Lee, J. Smid. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85(5), 533-&.
- [11] T. Honda, M. Miyazaki, H. Nakamura, H. Maeda. *Lab on a Chip* **2005**, 5(8), 812-818.
- [12] M. Miyazaki, T. Honda, H. Nakamura, H. Maeda. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30(3), 300-304.
- [13] D. Wilms, F. Wurm, J. Klos, H. Lowe, H. Frey. *Chimica Oggi-Chemistry Today* **2008**, 26(2), 32-36.
- [14] F. Wurm, D. Wilms, J. Klos, H. Lowe, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(11), 1106-1114.
- [15] A. Nagaki, Y. Tomida, J. Yoshida. *Macromolecules* **2008**, 41(17), 6322-6330.
- [16] F. Wurm, D. Wilms, J. Klos, H. Lowe, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(11), 1106-1114.
- [17] K. Iida, T. Chastek, K. Beers. *Lab on a Chip* **2009**, 9, 339-345.
- [18] D. Kirschneck, R. Marr. *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78(1-2), 29-38.

- [19] F. Wurm, D. Wilms, J. Klos, H. Lowe, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(11), 1106-1114.
- [20] C. Serra, G. Schlatter, N. Sary, F. Schonfeld, G. Hadziioannou. *Microfluidics and Nanofluidics* **2007**, 3(4), 451-461.
- [21] N. Schwesinger, Th. Frank, H. Wurmus. *Journal of micromechanics and microengineering* **1996**, 6, 99-102.
- [22] S. Hardt, H. Pennemann. *Microfluidics and Nanofluidics* **2006**, 2 %6(3), 237-248.
- [23] F. & H. S. Schönfeld. *Aiche Journal* **2004**, 50 %6(4), 771-778.
- [24] S. Hardt, F. Schönfeld. *Aiche Journal* **2003**, 49(3), 578-584.
- [25] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, F. Schönfeld. *Aiche Journal* **2003**, 49(3), 566-577.
- [26] R. B. Bird, W. E. Stewart. *Transport Phenomena, 2nd Edition*, Wiley, **2001**.
- [27] A. R. Paschedag. *CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und Mehrphasige Anwendungen*, Wiley-VCH, **2006**.
- [28] S. Hardt, F. Schönfeld. *Aiche Journal* **2003**, 49(3), 578-584.
- [29] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe. *Aiche Journal* **2003**, 49 %6(3), 566-577.
- [30] A. & P. I. Pohar. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47 %6(19), 7447-7455.
- [31] S. Hardt, F. Schönfeld. *Aiche Journal* **2003**, 49(3), 578-584.
- [32] A. I. Stankiewicz, J. A. Moulijn. *Chemical Engineering Progress* **2000**, 96(1), 22-34.
- [33] European Roadmap for Process Intensification. 2007.
Ref Type: Generic
- [34] D. S. I. Kralisch, U. Krtschil, E. Santacesaria, M. Di Serio, V. Russo, L. De Carlo, W. Linhart, E. Christian, B. Cortese, M. de Croon, V. Hessel. *ChemSusChem* **2011**, *submitted*.
- [35] European Roadmap for Process Intensification. 2007.
- [36] Deutsches Institut für Normung e.V. Umweltmanagement, Ökobilanz, Grundsätze und Rahmenbedingungen in DIN EN ISO 140402006. 2011. Beuth Verlag: Berlin.
- [37] Deutsches Institut für Normung e.V. Umweltmanagement, Ökobilanz, Anforderungen und Anleitungen, in DIN EN ISO 140442006. 2011. Beuth Verlag: Berlin.
- [38] D. Kralisch, G. Kreisel. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62(4), 1094-1100.
- [39] J. B. Guinée. *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, (Ed.: S. P. a. t. E. a. C. o. E. S. L. U. Ministry of Housing), **Leiden (NL)**, **2011**.

- [40] S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, J. H. Petersen, T. Dietrich, R. Scholz. *Green Chemistry* **2011**, 13(7), 1694-1707.
- [41] S. Huebschmann, D. Kralisch, V. Hessel, U. Krtschil, C. Kompter. *Chemical Engineering & Technology* **2009**, 32(11), 1757-1765.
- [42] J. P. Brans, P. Vincke, B. Mareschal. *European Journal of Operational Research* **1986**, 24(2), 228-238.
- [43] S. Barrau, T. Heiser, F. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. van de Wetering, G. Hadziioannou, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov. *Macromolecules* **2008**, 41(7), 2701-2710.
- [44] T. Heiser, G. Adamopoulos, M. Brinkmann, U. Giovanella, S. Ould-Saad, C. Brochon, K. van de Wetering, G. Hadziioannou. *Thin Solid Films* **2006**, 511, 219-223.
- [45] F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, D. Eckhardt, T. Heiser, G. Hadziioannou. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29(11), 885-891.
- [46] N. Sary, L. Rubatat, C. Brochon, G. Hadziioannou, J. Ruokolainen, R. Mezzenga. *Macromolecules* **2007**, 40(19), 6990-6997.
- [47] M. Sommer, A. S. Lang, M. Thelakkat. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47(41), 7901-7904.
- [48] J. U. Lee, A. Cirpan, T. Emrick, T. P. Russell, W. H. Jo. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19(10), 1483-1489.
- [49] C. J. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf. *Organic Photovoltaics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2008**.
- [50] C. Tonhauser, D. Wilms, F. Wurm, E. Berger-Nicoletti, M. Maskos, H. Lowe, H. Frey. *Macromolecules* **2010**, 43(13), 5582-5588.
- [51] F. Wurm, D. Wilms, J. Klos, H. Lowe, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209(11), 1106-1114.
- [52] M. Miyazaki, H. Yamaguchi, T. Honda, M. P. Briones-Nagata, K. Yamashita, H. Maeda. *Micro and Nanosystems* **2009**, 1, 193-204.
- [53] H. Wetzler. *Kennzahlen der Verfahrenstechnik*, Hüthig, **1998**.
- [54] A. A. Mouza, C. M. Patsa. *Chemical Engineering Research and Design* **2008**, 86 %6(10), 1128-1134.
- [55] M. Hoffmann, M. & R. N. Schlüter. *Chemical Engineering Science* **2006**, 61 %6(9), 2968-2976.