

Beiträge zum Polymerabbau

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und
Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. David Kruppa

Tag der mündlichen Prüfung: 09.10.2024

Erstgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders

Zweitgutachter: Prof. Dr. mont. Dr. rer. nat. Michael Fischlschweiger

Zusammenfassung

Als molekulares oder chemisches Polymerrecycling bezeichnet man die Rückgewinnung wertvoller Ausgangsstoffe oder Zwischenprodukte, wie Monomere oder maßgeschneiderte Polymerfragmente, für die petrochemische Industrie. Eine Möglichkeit für die notwendige Depolymerisation ist die Anwendung von Ultraschall niedriger Frequenz und hoher Intensität auf Polymere in Lösung. Der ultraschallinduzierte Polymerabbau ist ein Prozess, bei dem Polymerketten durch Ultraschall aufgebrochen werden, was zu einer Reduktion des Molekulargewichts und zu einer Veränderung der Molmassenverteilung führt. Das Aufbrechen der kovalenten Bindungen innerhalb der Polymerketten ist zurückzuführen auf das Auftreten von Kavitation. Kavitation beschreibt das Phänomen der Bildung und Aktivität von Gasblasen in einer Flüssigkeit, auf Grund der durch die Ultraschallwelle hervorgerufenen Reduktion des Drucks. Die industrielle Anwendung von Ultraschall zur gezielten Depolymerisation setzt ein umfassendes Verständnis des Prozesses sowie die Kenntnis darüber voraus, wie die Prozessparameter den Polymerabbau beeinflussen. Die Herausforderung bei der Modellierung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus besteht darin, die beobachteten oder modellierten Veränderungen makroskopischer Größen, wie die sich verändernde Polymerverteilung, mit mikroskopischen Effekten, insbesondere der Kavitation in Zusammenhang zu bringen. Dazu erforderlich ist die Modellierung der zeitlichen Entwicklung der Molmassenverteilung, sowie ein Ansatz zur Modellierung des Kavitationsprozesses. In dieser Arbeit erfolgt die Modellierung des Polymerabbaus mit der kontinuierlichen Kinetik. Dazu wird eine neue Zerfallsfunktion angewendet, welche den Polymerabbau in Abhängigkeit der drei Parameter α , r_{lim} und δ beschreibt. r_{lim} ist die Segmentzahl des kleinsten, gerade noch abgebauten Polymers, während der Parameter δ beschreibt, ob Polymere mit höherer Wahrscheinlichkeit in der Mitte oder am Rand zerfallen. α stellt einen Vorfaktor dar. Das Modell wird an Hand von exper-

rimentellen Messdaten, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben worden sind, validiert. Dazu wurde ein experimenteller Versuchsstand für die Untersuchung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus entwickelt und in Betrieb genommen. Untersucht wurde der Abbau von Polystyrol in Cyclohexan und Toluol, unter den Gasatmosphären Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, bei variierender Amplitudenstärke des Ultraschalls. Es wird der Einfluss der Systemparameter Amplitudenstärke, Gasatmosphäre und Lösemittel auf die Parameter des kinetischen Modells untersucht. Um einen thermodynamischen Rahmen zu schaffen, werden die ternären Phasengleichgewichte der Systeme Polystyrol/Cyclohexan/Gas, sowie die binären Oberflächenspannungen der Gas-Lösemittel Systeme Cyclohexan/Kohlenstoffdioxid und Cyclohexan/Stickstoff berechnet. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgt mit der Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe (SL-EOS), die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgt mit einer Kombination aus SL-EOS und Dichtegradiententheorie (DGT).

In dieser Arbeit wird mit der Entwicklung eines Modells begonnen, dass die ultraschallinduzierte Blasenbildung in Reinstoffen beschreibt. Dabei wird angenommen, dass die ersten Gasblasen welche sich in der Flüssigkeit bilden, mikroskopischen Gasblasen im Rahmen der Keimbildungstheorie entsprechen. Deren Eigenschaften hängen vom metastabilen Zustand der Flüssigkeit ab, aus dem sie gebildet werden. Es wird zuerst die Wellenausbreitung in Cyclohexan mit den linearen Wellengleichungen berechnet. Der daraus resultierende Ultraschallpfad in der Flüssigkeit ist charakterisiert durch den Druck $p^L(t, x)$, die Dichte $\rho^L(t, x)$ und die Temperatur $T^L(t, x)$ in Abhängigkeit des Ortes x und der Zeit t . Ausgehend vom Ultraschallpfad, können der Radius kritischer Gasblasen und der Boltzmannfaktor in Abhängigkeit von Zeit und Ort berechnet werden. Die Berechnung der Eigenschaften der Gasblasen, wie Radius und Bildungsenergie, erfolgt unter Verwendung der DGT in sphärischen Koordinaten. Dadurch können Annahmen der klassischen Keimbildungstheorie vermieden werden, was eine Berechnung der Eigenschaften der Gasblasen im gesamten metastabilen Bereich ermöglicht.

Abstract

Molecular or chemical polymer recycling refers to the recovery of valuable chemical constituents such as monomers or tailored oligomers for the petrochemical industry. One possibility for necessary depolymerization is the application of low-frequency, high-intensity ultrasound to polymers in solution. Ultrasound-induced polymer degradation is a process in which polymer chains are degraded by ultrasound, leading to a reduction in molecular weight and a change in molecular weight distribution. Breakage of covalent bonds within the polymer chains is due to the occurrence of cavitation. Cavitation describes the phenomenon of the formation and activity of gas bubbles in a liquid due to the reduction in pressure caused by ultrasonic waves. The industrial application of ultrasound for targeted depolymerization requires a comprehensive understanding of the process and knowledge of how process parameters influence degradation. The challenge in modeling ultrasound-induced polymer degradation is to correlate the observed or modeled changes in macroscopic quantities, such as the changing polymer distribution, with microscopic effects, particularly cavitation. This requires modeling the temporal development of the polymer distribution, as well as an approach for modeling the cavitation process. In this work, polymer degradation is modeled using continuous kinetics. For this purpose, a new rate function is applied, which describes the polymer degradation as a function of the three parameters α , r_{lim} and δ . r_{lim} is the segment number of the smallest polymer that is still being degraded, while the parameter δ describes whether polymers are more likely to break in the middle or at the edges. α represents a pre-factor. The model is validated using experimental data, collected as part of this work. For this purpose, an experimental test rig for the investigation of ultrasound-induced polymer degradation was developed. The degradation of polystyrene in cyclohexane and toluene was investigated under the gas atmospheres nitrogen and carbon dioxide, with varying amplitude of the ultrasound.

The influence of the process parameters amplitude, gas atmosphere and solvent on the parameters of the kinetic model is investigated. In order to create a thermodynamic framework, the ternary phase equilibria of the systems polystyrene/cyclohexane/gas and the binary surface tensions of the gas-solvent systems cyclohexane/carbon dioxide and cyclohexane/nitrogen are calculated. The phase equilibria are calculated using the Sanchez and Lacombe equation of state (SL-EOS), while the surface tension is calculated using a combination of SL-EOS and Density Gradient Theory (DGT).

The development of a new model that describes ultrasound-induced bubble formation in pure substances is started. It is assumed that the first gas bubbles that form in the liquid correspond to microscopic gas bubbles as they occur in nucleation theory. Their properties depend on the metastable state of the liquid, out of which they are formed. First, the wave propagation in cyclohexane is calculated using the linear wave equations and the SL-EOS. The resulting ultrasonic path in the liquid is characterized by the pressure $p^L(t, x)$, the density $\rho^L(t, x)$ and the temperature $T^L(t, x)$ as a function of the location x and time t . Starting from the ultrasonic path, the radius of critical gas bubbles and the Boltzmann factor can be calculated as a function of time and location. The calculation of the properties of the gas bubbles, such as radius and energy of formation, is carried out using the DGT in spherical coordinates. This allows assumptions of classical nucleation theory to be avoided, enabling the properties of the gas bubbles to be calculated in the entire metastable range.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Stand der Literatur	6
2.1 Experimentelle Untersuchungen zum Ultraschallabbau von Polymeren in Lösung	6
2.1.1 Untersuchte Einflussgrößen	7
2.2 Kinetische Modellierung des Polymerabbaus	11
3 Experimentelle Untersuchung	14
3.1 Versuchsaufbau	14
3.2 Versuchsdurchführung	15
4 Theoretische Methoden	23
4.1 Eigenschaften von Polymeren	23
4.1.1 Verteilungsfunktionen und Momente	24
4.2 Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe	26
4.2.1 Berechnung der Phasengleichgewichte	31
4.3 Polymerabbau	33
4.3.1 Kinetik des Polymerabbaus	33
4.4 Ultraschall in homogenen Fluiden	43
4.4.1 Berechnung der 1D Wellenausbreitung	45
4.5 Dichtegradiententheorie	46
4.5.1 Reinstoffe	47
4.6 Grenzflächeneigenschaften kritischer Gasblasen	49

4.6.1	Berechnung ultraschallinduzierter kritischer Gasblasen	54
5	Ergebnisse und Diskussion	58
5.1	Phasengleichgewichte und Oberflächenspannungen	58
5.1.1	Reinstoffe	58
5.1.2	Binäre Systeme	61
5.1.2.1	Cyclohexan + Kohlenstoffdioxid	62
5.1.2.2	Cyclohexan + Stickstoff	64
5.1.3	Ternäre Systeme	67
5.2	Modellierung der ultraschallinduzierten Blasenbildung in Cyclohexan	74
5.2.1	Modellierung des Ultraschallpfads	74
5.2.2	Lokaler Blasenradius	81
5.3	Kinetische Modellierung des Polymerabbaus	86
5.3.1	Validierung der Zerfallsfunktion	87
5.3.2	Einfluss der Gasatmosphäre	98
5.3.3	Einfluss der Amplitudenstärke	100
5.3.4	Einfluss des Lösemittels	102
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literatur	109
A	Anhang	116

1. Einleitung

Die omnipräsente Verwendung von Kunststoffen hat in den letzten Jahrzehnten zu einer tiefgreifenden Transformation unseres Alltags geführt. Von Verpackungsmaterialien über medizinische Geräte bis hin zu Fahrzeugkomponenten sind Kunststoffe (ugs. Plastik) aus zahlreichen Lebensbereichen nicht mehr wegzudenken. Die beeindruckende Vielseitigkeit und Haltbarkeit dieser Materialien haben sie zu Schlüsselementen in der modernen Industriegesellschaft gemacht. Nach Stein-, Bronze- und Eisenzeit leben wir zu Beginn des 21. Jahrhunderts im Kunststoffzeitalter [1]. Bevölkerungs- und ökonomisches Wachstum sorgen dafür, dass der weltweite Bedarf an Kunststoffen, und somit auch an deren Ausgangsstoffen, steigt [2].

Kunststoffe bestehen zu einem überwiegenden Anteil aus Polymeren, d.h. langkettigen Molekülen, welchen Additive zugesetzt werden, um gezielt Eigenschaften der Kunststoffe den Anforderungen anzupassen. Die weltweite Produktion von Polymeren betrug im Jahr 2021 390,7 Millionen Tonnen [3], mit klar steigender Tendenz. Der Feedstock zur Herstellung der Polymere basierte dabei zu 90,2% auf fossilen Energieträgern und nur zu 8,3% auf recycelten Polymeren. Der Rest (1,5%) entfällt auf nachwachsende Rohstoffe [3]. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, sowie die verhältnismäßig einfache und günstige Fertigung, haben in den letzten Jahrzehnten zu einer massenhaften Produktion an Kunststoffprodukten geführt. Nahezu 50% der produzierten Produkte sind Einwegprodukte, der Rest entfällt auf Anwendungen in die langzeitige Infrastruktur, wie beispielsweise Polystyrol im Bausektor [4]. Die entstehenden Kunststoffabfälle sind in der Umwelt nahezu überall zu finden und längst zu einem ökologischen und sozioökonomischen Problem geworden. Die Transformation der Polymerindustrie von einer linearen zu einer Kreislaufwirtschaft ist entscheidend, um den enormen Ressourcenverbrauch und die Umwelteinflüsse zu reduzieren.

Kunststoffabfälle lassen sich allgemein in pre-Verbraucher und post-Verbraucher Abfälle einteilen, wobei Erstere vor- und Letztere nach dem Verbraucher entstehen. Nach den Richtlinien der American Society for Testing and Materials (ASTM) D5033 [5] können Recyclingverfahren zur Nutzung der Kunststoffabfälle in vier Kategorien eingeteilt werden, welche in Abbildung 1.1 veranschaulicht sind.

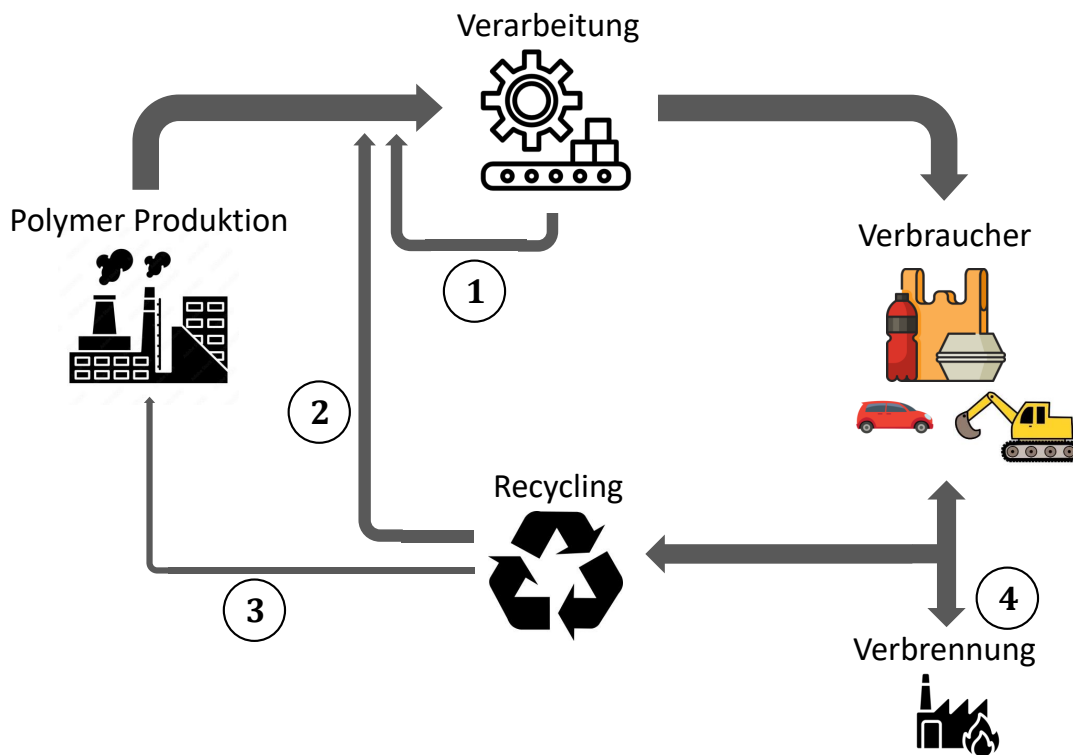


Abbildung 1.1 Schaubild zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Recyclingverfahren innerhalb des Zyklus der Produktion, Verarbeitung und dem Verbrauch von Kunststoffen. Diese lassen sich in die vier Kategorien, primäres ①, sekundäres ②, ternäres ③ und quaternäres ④ Recycling einteilen [5].

Primäres Recycling bezieht sich auf den Prozess, bei dem Abfallströme zu neuen Kunststoffprodukten gleicher Qualität und mit gleichem Verwendungszweck recycelt werden [5]. Dazu zählen hauptsächlich pre-Verbraucher Abfälle, welche bei der Verarbeitung neuwertiger Polymere anfallen, z.B. in Form von Verschnitt. Hierbei kommt es zu keiner Verminderung der mechanischen Eigenschaften der Polymere, da nur ein direkter Recyclingzyklus stattfindet und die Beanspruchung der Polymere durch Verarbeitungsprozesse gering ist [6]. Beim **sekundären Recycling** werden

post-Verbraucher Abfälle sortiert, zerkleinert und extrudiert und so zu Polymeren umgewandelt, welche ebenfalls für die Verarbeitung in neue Produkte genutzt werden können [5]. Anders als beim primären Recycling ist jedoch die Qualität der mechanischen Eigenschaften der Polymere häufig geringer, was einerseits auf die Verarbeitungsschritte während des Recyclings und andererseits auf den Lebenszyklus der ursprünglichen Produkte zurückzuführen ist [7]. Als **ternäres Recycling** oder molekulares/chemisches Recycling bezeichnet man die Rückgewinnung wertvoller Ausgangsstoffe oder Zwischenprodukte wie Monomere oder maßgeschneiderte Polymerfragmente für die petrochemische Industrie [4, 5, 8]. Unter **quaternärem Recycling** versteht man die energetische Verwertung der Kunststoffabfälle durch Verbrennung [5].

Ternäres Recycling ermöglicht die Umwandlung von Kunststoffabfällen geringer Qualität in Produkte, welche als Edukte zur Herstellung neuer Polymere verwendet werden können [9]. Dadurch können einerseits Abfallströme stofflich recycelt werden, deren Qualität für sekundäres Recycling zu gering ist. Andererseits ermöglicht es die Herstellung von Produkten mit hohen Qualitätsansprüchen, wie medizinische Produkte aus recyceltem Feedstock. Ternäres Recycling kann dadurch eine wichtige Rolle auf dem Weg zur Kreislaufwirtschaft einnehmen, da es sowohl den Rohstoff- als auch den Energiebedarf reduziert [6]. Es gibt eine Reihe von Methoden, welche für die Rückführung wichtiger Ausgangsstoffe aus Kunststoffabfällen verwendet werden können. Dazu zählen unter anderem die Pyrolyse, Vergasung, Flüssiggas-Hydrierung, Dampf- und katalytisches Kracken, Hydrolyse, Glycolyse, Methanolyse und Aminolyse [10–17]. Während die meisten dieser Verfahren von der Synthese der zu recycelnden Polymere abhängen, gibt es zusätzlich Verfahren zur Depolymerisation, welche nicht von der Synthese der Polymere abhängen. Dazu zählen unter anderem der Photoabbau [18, 19], der Polymerabbau durch Mikrowellen [20–22] oder der ultraschallinduzierte Polymerabbau [23–28].

Die Depolymerisation von Polymeren durch Ultraschall erfolgt in Lösung [29]. Das Aufbrechen der kovalenten Bindungen innerhalb der Polymerketten ist dabei zurückzuführen auf das Auftreten von Kavitation in der Flüssigkeit [30, 31]. Kavitation be-

schreibt das Phänomen der Bildung und Aktivität von Gasblasen in einer Flüssigkeit, auf Grund der durch die Ultraschallwelle hervorgerufenen Reduktion des Druckes [32]. In der wissenschaftlichen Literatur [26, 30, 31] besteht weitgehender Konsens darüber, dass die Effekte, die mit den Gasblasen assoziiert werden können, zu einem Abbau der Polymere führt.

Eine grundlegende und umfassende Erklärung des Abbauprozesses sowie ein thermodynamischer Rahmen für die Analyse, Bewertung und Vorhersage des ultraschallbasierten Polymerabbaus, sind bis heute nicht vorhanden [31]. Eine potenzielle Erklärung für den Abbau von Polymeren lässt sich auf die Scherkräfte zurückführen, die aus unterschiedlichen Geschwindigkeiten zwischen den Polymermolekülen und den Lösemittelmolekülen resultieren. Die Molekularbewegung resultiert dabei aus der Implosion von Gasblasen, welche durch die Kompression der hohen Drücke der Ultraschallwelle ausgelöst werden kann [30, 33]. Anders als beim thermischen Polymerabbau ist der ultraschallinduzierte Abbau nicht zufällig. Es existiert ein zugrundeliegender Zerfallsmechanismus, nach dem die Wahrscheinlichkeit für Polymerabbau sowohl von der Größe der Polymermoleküle, als auch von der Größe der Fragmente abhängt, in welche das Polymer zerfällt [26, 31]. Der Zerfallsmechanismus ist abhängig von Prozessparametern, wobei diese in die Parameter des Ultraschalls wie Intensität, Frequenz und die thermodynamischen Größen der Lösung, wie die Wahl des Lösemittels der Gasatmosphäre, der Temperatur oder des Druckes eingeteilt werden können [30]. Die industrielle Anwendung von Ultraschall zur gezielten Depolymerisation setzt ein umfassendes Verständnis des Prozesses sowie die Kenntnis darüber voraus, wie die Prozessparameter den Polymerabbau beeinflussen. Zusätzlich zu experimentellen Untersuchungen kann die Modellierung des Prozesses Einblicke in die Mechanismen des Zerfalls und die Auswirkungen von Prozessparametern auf diese Zerfallsmechanismen liefern.

Die Herausforderung bei der Modellierung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus besteht darin, die beobachteten oder modellierten Veränderungen makroskopischer Größen, wie die sich verändernde Polymerverteilung, mit mikroskopischen Effekten, insbesondere der Kavitation, in Zusammenhang zu bringen. Ein umfassendes Modell

des Prozesses muss, neben der Reduktion der Größe der Polymere, auch den Kavitationsprozess samt Bildung der Gasblasen und deren Interaktion mit der Ultraschallwelle beschreiben.

2. Stand der Literatur

2.1 Experimentelle Untersuchungen zum Ultraschallabbau von Polymeren in Lösung

Die ersten experimentellen Beobachtungen zum ultraschallinduzierten Polymerabbau gehen zurück auf Flosdorf und Chambers [34] und Gygorgy [35], die in den 1930er Jahren eine, durch Ultraschall hervorgerufene, Reduktion der Viskosität natürlicher Polymerlösungen beobachten konnten. Einige Jahre später beobachteten Schmid und Rommel [36] als erste den Abbau in synthetischen Polymerlösungen mit Polystyrol und identifizierten bereits zwei wesentliche Merkmale des ultraschallinduzierten Polymerabbaus. Der schnellere Abbau großer Polymermoleküle, sowie ein limitierender Polymerisationsgrad, ab welchem es zu keinem weiteren Polymerabbau mehr kommt, konnten durch Price und Smith [26] bestätigt werden. Eine ausführliche Zusammenfassung der ersten Untersuchungen ist durch Bergmann [37] und Wilke und Altenburg [38, 39] gegeben. Ein fundiertes physikalisches Modell, welches in der Lage ist den Einfluss verschiedener Systemparameter auf den Polymerabbau zu beschreiben, ist bis heute nicht in der Literatur zu finden. Konsens herrscht in der Literatur [26, 30, 31] jedoch weitestgehend über den Kavitationsprozess als Ursache für den Polymerabbau, welcher die Bildung, das Wachstum und den Kollaps von Gasblasen in der Flüssigkeit beinhaltet. Weissler [40, 41] konnte zeigen, dass in sorgfältig entgasten Polymerlösungen, in denen es nicht zur Kavitation kommt, kein signifikanter Polymerabbau stattfindet. 1964 konnte El Piner [42] diese Beobachtung bestätigen, indem er durch Erhöhung des statischen Drucks das Auftreten von Kavitation unterdrückte. Aus diesem Grund wird der Einfluss eines Systemparameters auf den Polymerabbau häufig über den Einfluss des Parameters auf den Kavitationsprozess beschrieben [30].

Die in der Literatur [40–42] am häufigsten vertretene Theorie ist, dass der heftige Kollaps der Gasblasen starke Strömungsfelder induziert, in denen Polymerketten und Lösemittelmoleküle bzw. unterschiedliche Bereiche der Polymerketten unterschiedlich stark beschleunigt werden, was zu großen Scherkräften und der Zerstörung der kovalenten Bindungen führt. Aus diesem Grund können Untersuchungen zum ultraschallinduzierten Polymerabbau ebenfalls Aufschluss über die Mechanismen des scherinduzierten Polymerabbaus geben. Des Weiteren können Schockwellen, welche beim Kollaps der Gasblasen entstehen, ebenfalls zum Polymerabbau führen [30].

In der Literatur [30, 33, 43, 44] lassen sich eine Vielzahl an Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf den Polymerabbau finden, welche in charakteristische Größen des Ultraschalls (Intensität, Frequenz) und der Polymerlösung (Temperatur, Druck, Art des Lösemittels oder der Gasatmosphäre etc.) eingeteilt werden können [30]. Die ersten systematischen Untersuchungen wurden von Price und Smith [26, 45, 46] durchgeführt, welche den Einfluss von Ultraschallintensität, Flüssigkeitstemperatur, Polymerkonzentration, Lösemittel und Gasatmosphäre auf den Polymerabbau von Polystyrol untersuchten. Der Einfluss des jeweiligen Parameters auf den Polymerabbau wird an Hand der initialen Abbaurate sowie der limitierenden Molmasse beschrieben, ab welcher kein weiterer Polymerabbau mehr zu beobachten ist. Dabei gilt, dass das Ausmaß des Abbaus umso größer ist, je höher die initiale Abbaurate und je niedriger das limitierende Molekulargewicht. Zusätzlich zur qualitativen Untersuchung werden häufig kinetische Modelle zur Modellierung der experimentellen Daten herangezogen, welche die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen. Diese basieren dabei nur selten auf einer kontinuierlichen Kinetik. Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Systemparameter auf die Parameter einer kontinuierlichen Kinetik sind bis dato nicht in der Literatur zu finden.

2.1.1 Untersuchte Einflussgrößen

Die **Ultraschallintensität** entspricht der in die Lösung eingetragenen Energie, bezogen auf die abstrahlende Fläche ($\frac{W}{cm^2}$) des Ultraschallgenerators. Ist der Grenzwert für Kavitation überschritten, zeigen alle in der Literatur durchgeführten Untersuchungen, dass eine weitere Erhöhung der Ultraschallintensität zu einem stärkeren Polymer-

abbau führt [30, 45, 47]. Unter Verwendung des kinetischen Modells von El'tsefon und Berlin [48] konnten Price und Smith [45] zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Ultraschallintensität ein Maximum aufweist, während die limitierende Molmasse linear mit der Ultraschallintensität korreliert. Stand der Literatur [49] ist, dass der Einfluss der Ultraschallintensität auf den Polymerabbau im Wesentlichen darauf zurückzuführen ist, dass sowohl die maximale Größe der Gasblasen als auch deren Anzahl größer werden. Beide Effekte sorgen für ein stärkeres Scherfeld, was zu mehr Depolymerisation führt. Im Spektrum der Ultraschallfrequenzen lassen sich mit dem diagnostischen ($5 - 10 \text{ MHz}$) und dem destruktiven $20 \text{ kHz} - 2 \text{ MHz}$ allgemein zwei Frequenzbereiche festlegen [50], wobei der ultraschallinduzierte Polymerabbau in den destruktiven Frequenzbereich fällt. Jellinek [51], Schmid und Poppe [52] konnten zeigen, dass der Polymerabbau für einen Frequenzbereich bis 500 kHz unabhängig von der **Ultraschallfrequenz** ausfällt. Für höhere Frequenzen zwischen $750 \text{ kHz} - 2 \text{ MHz}$ konnte Mostafa [53] ein Maximum des Polymerabbaus bei 1000 kHz beobachten, welcher danach kontinuierlich abnahm, bis Kavitation letztendlich unterdrückt wurde. Basedow und Ebert [30] diskutieren eine direkte Interaktion zwischen Ultraschallwelle und Polymerketten über Resonanzschwingungen, kommen aber zu dem Schluss, dass sich auf Grund der, im Vergleich zur Konturlänge der Polymere, großen Wellenlängen des Ultraschalls ein Polymer nicht in zwei unterschiedlichen Bereichen der Ultraschallwelle befinden kann. Den negative Einfluss der Ultraschallfrequenz begründen Basedow und Ebert [30] über das Modell von Noltingk und Neppiras [49], das eine inverse Abhängigkeit des maximalen Blasenradius von der Ultraschallfrequenz ausrechnet, welcher für eine geringere Kavitationsintensität sorgt. Untersuchungen [45, 54–56] zum Einfluss der **Flüssigkeitstemperatur** zeigen den geringeren Polymerabbau an Hand kleinerer Geschwindigkeitskonstanten und höheren limitierenden Molmassen. Da chemische Reaktionen auf Grund der positiven Aktivierungsenergie bei einer Erhöhung der Temperatur schneller ablaufen, ist der Einfluss der Flüssigkeitstemperatur das Hauptargument für die mechanische Ursache des Ultraschallabbaus, da mechanische Prozesse häufig durch niedrigere Temperaturen begünstigt sind. Price und Smith [45] finden eine lineare Abhängigkeit der limitierenden Molmasse von der Temperatur, wobei sie im Vergleich zur Ultraschallintensität einen deutlich stärkeren Einfluss beobachten konnten. Ursache für den geringeren

Polymerabbau ist laut den Autoren [45] der steigende Dampfdruck des Lösemittels und der dadurch erhöhte Dampfanteil in der Gasblase, welcher den Kollaps der Gasblasen dämpft und somit zu geringeren Scherkräften führt. Malhotra [54] begründet den geringeren Abbau ebenfalls über die Reduktion der Viskosität und die dadurch erhöhte Mobilität der Polymerketten, welche dann besser in der Lage sind, sich dem Scherfeld anzupassen. Jellinek und Brett [57] haben den Einfluss des **statischen Drucks** auf den Abbau von Polystyrol in Benzol untersucht. Dabei erhöhten sie den Druck in der Flüssigkeit einerseits durch die Menge an Stickstoff im Reaktor und andererseits durch den Einsatz von Quecksilber. Qualitativ zeigen beide Varianten einen anfänglich verbesserten Abbau, welcher ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Bei den Versuchen mit Stickstoff nimmt das Ausmaß an Polymerabbau weniger stark ab und auch bei hohen statischen Drücken kann noch Abbau beobachtet werden [57]. Erhöhung des statischen Drucks durch Quecksilber hingegen führt zu einem starken Abfall des Polymerabbaus [57]. Nachdem das Maximum durchlaufen ist kommt der Polymerabbau bei ausreichendem statischen Druck vollends zum Erliegen [57]. Basedow und Ebert [30] erklären das Maximum durch zwei gegenläufige Effekte. Einerseits erhöht der Druck die Gaslöslichkeit und dadurch die Diffusion von Gas in die Gasblasen, was zu einem geschwächten Kollaps führt. Gleichzeitig verbessert der erhöhte Druck aber auch den Energietransfer vom Ultraschallgenerator in die Flüssigkeit [30]. Die Scherfelder, welche für die Zerstörung der Polymerketten verantwortlich sind, resultieren aus den großen Relativgeschwindigkeiten zwischen Flüssigkeits- und Polymermolekülen, hervorgerufen durch den Kollaps der Gasblasen [30]. Eine Erhöhung der **Polymerkonzentration** führt zu einem Anstieg der Viskosität der Lösung bzw. einer geringeren Mobilität der Moleküle, wodurch die Relativgeschwindigkeit sinkt und sich der Polymerabbau verringert. Price und Smith [46] untersuchten den Abbau von Polystyrol in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bei Konzentrationen zwischen 0,5 – 20 w% und beobachteten eine starke Reduktion der Abbaurate und einen starken Anstieg der limitierenden Molmasse, besonders von einer Polymerkonzentration zwischen 1 – 5 w%. Die Ergebnisse zeigen des Weiteren, dass bei einer Polymerkonzentration von 20 w% kaum mehr Polymerabbau zu beobachten ist [46]. Den starken Einfluss im Bereich geringer Konzentrationen führen die Autoren [46] ebenfalls auf die erhöhte Wahrscheinlichkeit für Knäuelbildung der Polymerket-

ten zurück. Die in der Literatur [43, 46] durchgeführten Experimente zur Untersuchung des **Lösemiteleinflusses** auf den Polymerabbau zeigen den gleichen Trend: Je besser das Lösemittel, desto besser der Polymerabbau, wobei die Qualität des Lösemittels an Hand der Hugginschen Konstanten bewertet wurde. Price und Smith [46] untersuchten den Abbau von Polystyrol in den Lösemitteln 2-Butanol, Tetrahydrofuran, o-Xylol und Benzol, wobei die Reihenfolge der Auflistung der Lösemittel den experimentellen Befunden bezüglich des Ausmaßes an Polymerabbau in aufsteigender Reihenfolge entspricht. Basedow und Ebert [43] untersuchten den Einfluss achtzehn verschiedener Lösemittel, darunter Wasser und Salzlösungen, auf den Abbau von Dextran. Basedow und Ebert [43] untersuchen den Einfluss der intrinsischen Viskosität, der Hugginschen Konstante, sowie der Verdampfungsenthalpie auf die Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Kinetik, wobei Price und Smith [46] ein komplexeres kinetisches Modell verwendeten und zusätzlich den Einfluss auf das limitierende Molekulargewicht untersuchten. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Aufweitung des Polymerknäuel, charakterisiert durch größere intrinsische Viskositäten und kleinere Hugginsche Konstanten, sowie eine höhere Verdampfungsenthalpie des Lösemittels, zu größeren Abbauraten und kleineren limitierenden Molmassen führt. Sowohl Price und Smith [46], als auch Basedow und Ebert [43] finden eine qualitative lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Verdampfungsenthalpie, während keine klare Korrelation zwischen Verdampfungsenthalpie und limitierender Molmasse oder mit der intrinsischen Viskosität oder der Hugginschen Konstante gefunden werden konnte. Als Begründung für den Einfluss auf den Polymerabbau nennen die Autoren [43, 46] einerseits den bereits erwähnten dämpfenden Effekt des Lösemittels, welcher durch geringe Verdampfungsenthalpien begünstigt wird. Andererseits begünstigen möglichst gestreckte Polymerketten in Lösung die Depolymerisation durch eine stärkere Aussetzung gegenüber des Scherfeldes. Da Kavitation im Wesentlichen die rapide Bildung einer neuen Gasphase bedeutet, haben die Art der Gasatmosphäre und die damit verbundene **Gaslöslichkeit** starken Einfluss auf den Polymerabbau. Price und Smith [45] haben den Abbau von Polystyrene in Toluol unter sechs verschiedenen Gasatmosphären untersucht und konnten feststellen, dass Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Methan, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff und Argon den Polymerabbau am stärksten hemmt, während der Abbau unter Argon

die größte initiale Abbaurate, sowie die kleinste limitierende Molmasse aufweist. Jellinek und Brett [58] untersuchten den Abbau von Polystyrol in Benzol unter Argon und Luft und konnten keinen Einfluss der Gasatmosphäre beobachten. Melville und Murray [59] verwendeten als Gasatmosphäre Luft, Sauerstoff und Stickstoff und konnten lediglich einen kleinen Einfluss auf den Polymerabbau beobachten. Der Einfluss des Gases lässt sich einerseits an Hand des Modells für Blasenwachstum von Noltingk und Neppiras [60] begründen, welche die Intensität des adiabaten Kollaps der Gasblasen in Abhängigkeit des Isentropenexponents beschreibt. Für monoatome Gase ist dieser größer was den maximalen Druck erhöht, der während des Kollaps erreicht wird. Eine weitere Erklärung liegt in einer höheren Gaslöslichkeit einiger Gase, welche zu mehr Gasdiffusion in die Gasblase und so, ähnlich wie der Dampfdruck, zu einer Dämpfung des Blasen kollaps führt.

Die große Anzahl an Einflussgrößen und die in der Literatur teils widersprüchlichen Erklärungen zu deren Einfluss auf den Polymerabbau erfordern weitere experimentelle Untersuchungen. Des Weiteren ist ein detailliertes Modell, das den Kavitationsprozess inklusive der Bildung von Gasblasen in der Flüssigkeit beschreibt, notwendig. Mit der Entwicklung eines solchen Modells soll in dieser Arbeit begonnen werden.

2.2 Kinetische Modellierung des Polymerabbaus

Polydisperse Polymere bestehen aus einer Vielzahl ähnlicher Moleküle, welche sich hauptsächlich in ihrer Molmasse unterscheiden. Aus diesem Grund führt die experimentelle Charakterisierung von Polymeren zu einer kontinuierlichen Verteilung, welche die Stoffmenge einzelner Polymerspezies über der Molmasse beschreibt. Durch den Polymerabbau werden Polymermoleküle zerstört, was zu einer Reduktion der Molmasse führt. Viele der in der Literatur verwendeten kinetischen Modelle [48, 58] basieren auf der Verwendung mittlerer Molmassen, was eine starke Vereinfachung darstellt und zu Geschwindigkeitskonstanten führt, deren Relevanz häufig fragwürdig ist [61]. Unter der Annahme, dass Polymermoleküle ausschließlich in zwei, gleich große Fragmente zerfallen, konnten Basedow und Ebert [30] über die initiale Abbaurate für die größten in der Mischung vorhandenen Moleküle Geschwindigkeitskonstanten be-

stimmen, da die größten Polymermoleküle nicht durch den Zerfall größerer Moleküle entstehen können. Ein Nachteil hierbei ist, dass nur ein kleiner Teil der Molmassenverteilung berücksichtigt wird, da der zahlenmäßig größte Teil der Polymere sowohl zerfällt, als auch durch den Zerfall größerer Polymermoleküle entsteht. Eine detaillierte Modellierung des Polymerabbaus berücksichtigt die zeitliche Entwicklung der gesamten Molmassenverteilung und somit die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante sowohl von der Größe der Edukte, als auch der Produkte. Die ersten kinetischen Untersuchungen dieser Art gehen zurück auf Kuhn [62] und Montroll und Simha [63] welche, unter anderem mittels statistischem Ansatz, den zufälligen Polymerzerfall untersuchten, bei welchem die Geschwindigkeit der Reaktion unabhängig von der Position der Bindung ist. Basedow, Ebert und Ederer [64] und Ballauff und Wolf [65] haben den Polymerzerfall durch Diskretisierung der Molmassenverteilung in Abhängigkeit der Größe der zerfallenden Moleküle sowie der Position der gebrochenen Bindungen untersucht. Die dafür notwendige Einteilung in sogenannte Pseudokomponenten führt dabei zu einer starken Erhöhung des Rechenaufwands. Die Verwendung kontinuierlicher Molmassenverteilungen reduziert den Rechenaufwand erheblich.

Unter der Annahme, dass alle ablaufenden Reaktionen erster Ordnung sind und sich Edukte und Produkte einzelner Reaktionen nur in ihrer Molmasse unterscheiden, hat Saito 1958 [66] eine Differentialgleichung für den binären Polymerzerfall aufgestellt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial w(M, t)}{\partial t} = & \int_M^\infty \kappa(M', M) w(M', t) dM' \\ & - \frac{1}{2} w(M, t) \int_0^M \kappa(M, M'') dM'' \end{aligned} \quad (2.1)$$

Gl. 2.1 ist die Grundgleichung für die Modellierung des Polymerabbaus mittels kontinuierlicher Kinetik und wurde 1988 von Kehlen, Rätzsch und Bergmann [67] wieder aufgegriffen. Gl. 2.1 berechnet die zeitliche Änderungsrate des Massenanteils $w(M, t)$ der Polymerspezies M , welche durch den Zerfall größerer Polymermoleküle M' entstehen, oder durch den Zerfall in kleinere Polymermoleküle M'' verschwinden können. $\kappa(M', M)$ entspricht dabei einer frei wählbaren Funktion, deren Parameter beschreiben, wie der Zerfall einzelner Polymermoleküle von deren Größe M und der Größe der entstehenden Fragmente M'' und $M - M''$ abhängt. Ziff und McGrady [68, 69]

und Ziff [70] konnten für einige einfachen Zerfallsfunktionen analytische Lösungen von Gl. 2.1 finden. Für die Untersuchung komplexerer Zerfallsfunktionen, wie sie in technischen Prozessen auftreten, verwendeten Browarzik und Koch [71] zur Lösung von Gl. 2.1 die Methode der Momente, bei der angenommen wird, dass sich die Art der Verteilung während des Abbaus nicht verändert. Unter Annahme einer Schulz-Flory Verteilung, haben die Autoren [71] den säurekatalysierten, enzymatischen und ultraschallinduzierten Abbau von Dextran mit folgender Zerfallsfunktion beschrieben:

$$\kappa(M', M) = \alpha (M')^\epsilon \left[1 - \beta \frac{M}{M'} \left(1 - \frac{M}{M'} \right) \right]; \quad \beta \leq 4 \quad (2.2)$$

Die Parameter ϵ und β in Gl. 2.2 beschreiben, ob bevorzugt größere oder kleinere Moleküle zerfallen, bzw. welche Bindungen innerhalb einer Polymerkette bevorzugt aufbrechen. Die Autoren [71] dokumentieren, dass für den ultraschallinduzierten, sowie für den enzymatischen Abbau mit $\beta > 4$ eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten erzielt werden kann, was jedoch in negativen Zerfallswahrscheinlichkeiten über der Polymerkette resultiert. Des Weiteren kann durch Gl. 2.2 kein Maximum im Verlauf der Uneinheitlichkeit beschrieben werden, welches für den ultraschallinduzierten Polymerabbau beobachtet werden konnte [71].

Unabhängig von der Art des Polymerabbaus, bieten kinetische Modelle auf Basis von Gl. 2.1 die Möglichkeit, den Zerfallsmechanismus zu untersuchen. Eine Vielzahl an Zerfallsfunktionen für die Anwendung auf unterschiedliche Abbaumechanismen sind möglich. In dieser Arbeit soll eine neue Zerfallsfunktion dazu verwendet werden, um den ultraschallinduzierten Polymerabbau in Lösung, an Hand der zeitlichen Entwicklung der Molmassenverteilung, zu modellieren.

3. Experimentelle Untersuchung

3.1 Versuchsaufbau

Um den Abbau von Polymeren in Lösungsmitteln unter verschiedenen Gasatmosphären zu untersuchen, soll ein geeigneter Versuchsaufbau konstruiert werden. Entscheidend sind hierbei homogene Bedingungen im Reaktionsgefäß, um auszuschließen dass der Ort der Probenentnahme Einfluss auf die Abbauergebnisse hat. Die in der Literatur verwendeten Aufbauten z.B. nach Price und Smith [26, 45, 46], bestehen meist aus einem doppelwandigen konischen Gefäß mit Deckel und einem Reaktionsvolumen von bis zu 100 *ml*. Zur Verbesserung der Homogenität wird in einigen Arbeiten [30] eine spezielle Form des Reaktionsgefäßes gewählt. In anderen Arbeiten wird zur besseren Durchmischung zusätzlich ein Metallrührer verwendet [43]. Bei Verwendung sehr kleiner Reaktionsgefäße kann es zu signifikanter Reflexion des Ultraschalls an den Wänden kommen, was großen Einfluss auf die Degradationsergebnisse haben kann. Gerade eine konische Bauweise minimiert den Abstand zwischen Sonotrode und Gefäßwand deutlich. Auch kann die Verwendung von Metallrührern die Ultraschallreflexion begünstigen [30]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein zylindrisches Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 250 *ml* verwendet. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 skizziert. Dargestellt ist das verwendete, doppelwandige Reaktionsgefäß aus Borosilikatglas. Der Deckel besteht ebenfalls aus Borosilikatglas und hat einen Mittelhals mit 29/32 Schliff und 3 Seitenhalse mit 14,5/23 Schliff. Die Sonotrode, der Ultraschallwandler UW 200, das Stufenhorn SH 200 G, sowie der Ultraschallgenerator GM 4200 sind Teil eines Ultraschallhomogenisators der Serie HD 4200 der Firma BANDELIN electronics GmbH Co. KG. Die Titansonotrode TS 113 wird durch den Mittelhals eingeführt, ist 130 *mm* lang und hat einen Durchmesser von 12,7 *mm*. Die Eintauchtiefe beträgt 15 *mm*.

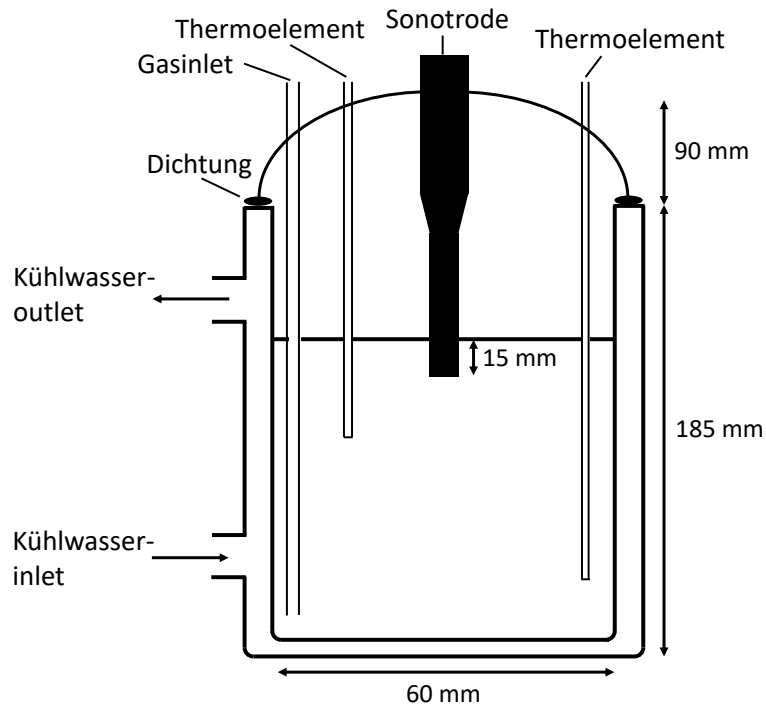


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung des entwickelten Versuchsaufbaus für den ultraschallinduzierten Polymerabbau mit zwei bis drei Thermoelementen zur thermischen Homogenitätsvalidierung.

Die Variation der Ultraschallintensität wird über die Amplitude der Sonotrode geregelt und kann zwischen 1 – 100% variiert werden, wobei die maximale Amplitude $13 \mu\text{m}$ beträgt. Die Ultraschallfrequenz beträgt $20\text{kHz} \pm 50\text{Hz}$. Die digitale Energieanzeige gibt an, wie viel Energie aufgewendet werden muss, um die eingestellte Amplitude zu erreichen, unabhängig von der Viskosität der beschallten Flüssigkeit. Der Leistungsbereich liegt zwischen 30 – 150 W. Durch die Seitenhülse werden Pt-100 Widerstandsthermometer der Klasse A ($-100 - 450^\circ\text{C} \pm 0,15^\circ\text{C}$) in die Flüssigkeit geführt. Durch den Kühlmantel des Reaktionsgefäßes wird kontinuierlich Wasser mit einer Temperatur von $10^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ geleitet.

3.2 Versuchsdurchführung

Vorversuche mit reinem Wasser und drei an unterschiedlichen Orten in die Flüssigkeit eingetauchten Thermometern zeigen, dass die Temperaturverteilung während der Be-

schallung homogen ist, was den zusätzlichen Einsatz eines Rührers überflüssig macht. Die eingetragene Leistung wird mit dem in dieser Arbeit verwendete Ultraschallhomogenisator über die Amplitude der Sonotrode geregelt. Dies bedeutet, dass unabhängig von den Eigenschaften der Lösung immer genau soviel elektrische Leistung aufgewendet wird, dass die eingestellte Amplitude erreicht wird. Die Amplitude ist proportional zur Strahlungsintensität und kann unabhängig vom verwendeten Medium und eventueller Verluste eingestellt werden, sodass reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Die Amplitudenstärke wird in Prozent vorgegeben und gibt die tatsächliche Amplitude, bezogen auf die maximale Amplitude ($132 \mu\text{m}$), an. Untersucht wird der Abbau von Polystyrol (PS) in Cyclohexan (CH) unter Stickstoff (N_2)- oder Kohlenstoffdioxid (CO_2) Atmosphäre. Um den Einfluss der Amplitude auf den Abbau zu zeigen, wird eine Amplitudenstärke von 25% und 50% verwendet. Des Weiteren werden die, in der Literatur [46] bereits untersuchten, Systeme aus Polystyrol, Toluol (T) und Stickstoff bzw. Kohlenstoffdioxid, bei den genannten Amplitudenstärken untersucht. Eine Versuchsmatrix ist durch Tabelle 3.1 gegeben. In dieser Arbeit durchgeführte Versuche mit einer maximalen Beschallungsdauer von 450 *min* zeigen, dass es bereits nach 180 *min* zu keinem signifikanten Polymerabbau mehr kommt. Das System besteht aus 182 *g* Polystyrol-Lösemittel mit 2 *w%*-Polystyrol (Sigma ALDRICH, Inc., $M_w = 350000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M_n = 170000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Das verwendete Gas wird für mehrere Minuten zur Anreicherung in die Flüssigkeit geleitet. Nach der Beschallung wird eine Probe von 2 *ml* Flüssigkeit entnommen und in einem Probengefäß getrocknet. Das entnommene Volumen wird mit reinem Lösemittel aufgefüllt, sodass der Flüssigkeitsspiegel im Reaktionsgefäß konstant gehalten wird, da die eingebrachte Energie im System vom Flüssigkeitsspiegel abhängig ist. Anschließend erfolgt das nächste Beschallungsintervall. Da das wieder aufgefüllte Volumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen sehr gering ist, reduziert sich der Massenanteil des Polystyrols bei jeder Entnahme um ca. 0,02 *w%*, sodass in Bezug auf den ultraschallbasierten Polymerabbau kein signifikanter Einfluss zu erwarten ist. Die Molmassenverteilung der degradierten und getrockneten Polymerprobe wird mit Hilfe der Größen-Ausschluss-Chromatographie (GPC) bestimmt. Es wurde ein GPC System verwendet, welches aus einer Waters 515 HPLC Pumpe, einem Probenahmegerät von Knauer Marathon, sowie einem Brechungsindexdetektor von Knauer Smartline

besteht. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran (THF) verwendet mit einer Durchflussrate von $1,0 \frac{mL}{min}$. Kalibriert wurde das System mit Polystyrol Standards mit einer Molmasse zwischen $162 \frac{g}{mol}$ und $3053000 \frac{g}{mol}$.

Nr.	Stoffsystem LM/Gas/Amplitudenstärke	t_{max}/min	Probenentnahme /min	$I_{US}/\frac{W}{cm^2}$
1	CH/N ₂ /AS 25%	180	45,90,135,180	21,85
2	CH/N ₂ /AS 50%	180	45,90,135,180	35,90
3	CH/CO ₂ /AS 25%	180	45,90,135,180	19,31
4	CH/CO ₂ /AS 50%	450	45,90,135,180,270,360,450	30,95
5	T/N ₂ /AS 25%	180	45,90,135,180	22,85
6	T/N ₂ /AS 50%	450	45,90,135,180,270,360,450	36,83
7	T/CO ₂ /AS 25%	180	45,90,135,180	18,44
8	T/CO ₂ /AS 50%	450	45,90,135,180,270,360,450	32,50

Tabelle 3.1 Versuchsmatrix der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zum ultraschallinduzierten Polymerabbau. Versuchsnummer, vermessenes Stoffsystem (Lösemittel/Gasatmosphäre/Amplitudenstärke (AS) in % der maximalen Amplitudenstärke von $132 \mu m$), maximale Beschallungsdauer t_{max} , die Zeitpunkte der Probenentnahme und die kalorimetrisch ermittelte Ultraschallintensität nach Gl. 3.1.

Abbildung 3.2 zeigt die experimentell ermittelten zeitlichen Temperaturverläufe während der ersten 25 min der Beschallung. In der Literatur [30, 45] findet sich oftmals eine Angabe der Ultraschallintensität in $\frac{W}{cm^2}$, also die Leistung bezogen auf die schallabstrahlende Fläche. Dabei entspricht die am Ultraschallhomogenisator aufgewendete elektrische Leistung jedoch nicht der in die Probe eingebrachten Leistung, da es zu Verlusten am Generator, am Ultraschallwandler und an der Sonotrode kommt.

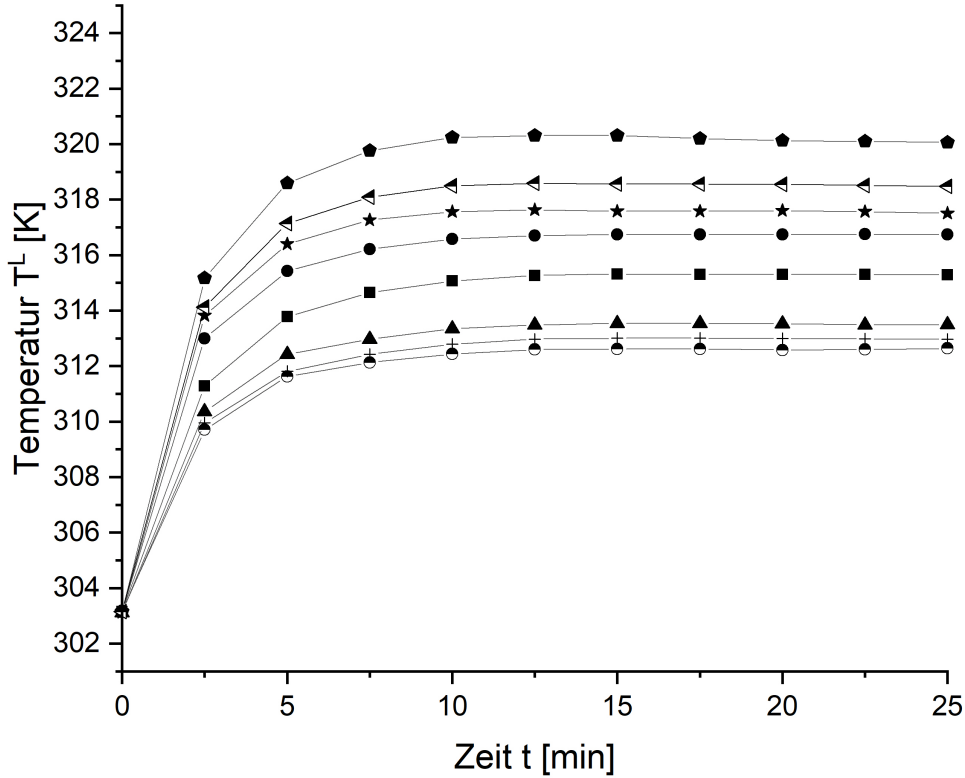


Abbildung 3.2 Gemessene Flüssigkeitstemperatur während der Beschallung verschiedener Systeme mit Ultraschall. Halb gefüllte Kreise: $CH/CO_2/AS$ 25%; Plus Zeichen: $T/CO_2/AS$ 25%; Dreiecke: $CH/N_2/AS$ 25%; Quadrate: $T/N_2/AS$ 25%; Kreise: $CH/CO_2/AS$ 50%; Sterne: $CH/N_2/AS$ 50%; Halb gefüllte Dreiecke: $T/CO_2/AS$ 50%; Sechsecke: $T/N_2/AS$ 50%.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit Daten aus der Literatur [26, 45, 46] wird die durch den Ultraschall eingetragene Energie zusätzlich zur Amplitudenstärke durch die kalorimetrisch ermittelte Ultraschallintensität I_{US} wie folgt berechnet:

$$I_{US} = c_{p,i}^L(p_0^L, T_0^L) \left(\frac{dT^L}{dt} \right)_{t=0} M_i^{-1} m \frac{1}{A_{Sonotrode}} \quad (3.1)$$

Die molare Wärmekapazität der Lösung wird durch die der reinen Lösemittel angenähert und für Cyclohexan [72] ($c_{p,CH}^L = 157,96 \frac{J}{molK}$) und Toluol [73] ($c_{p,T}^L = 159,43 \frac{J}{molK}$) der Literatur entnommen. $A_{Sonotrode}$ entspricht der Querschnittsfläche

der Sonotrode, M_i der Molmasse des jeweiligen Lösemittels und m der Masse der gesamten Lösung. Die berechneten Werte für die Ultraschallintensität können Tabelle 3.1 entnommen werden. Die experimentellen Messwerte, der in dieser Arbeit ermittelten, zahlenmittleren und massenmittleren Molmasse und die daraus berechnete Uneinheitlichkeit, der in Tabelle 3.1 dargestellten Versuchsmatrix, sind in den Tabellen 3.2 - 3.9 zusammengefasst. Die Daten wurden bereits in der Literatur [74] veröffentlicht.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	102800	197100	0,917
90	85200	163300	0,917
135	81290	143500	0,765
180	73210	128400	0,754

Tabelle 3.2 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Cyclohexan und Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 25% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	98360	180200	0,832
90	87390	147400	0,687
135	74050	125900	0,700
180	67800	11200	0,652

Tabelle 3.3 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Cyclohexan und Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 50% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	123200	233000	0,891
90	115700	231500	0,845
135	116100	202500	0,744
180	104000	192500	0,851

Tabelle 3.4 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 25% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	117100	229600	0,961
90	114100	208000	0,823
135	107000	194500	0,818
180	100600	184400	0,833
270	99820	170300	0,706
360	98250	160600	0,635
450	91870	150200	0,635

Tabelle 3.5 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 50% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	94530	191000	1,021
90	79020	155300	0,965
135	70590	132900	0,883
180	62740	118200	0,884

Tabelle 3.6 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Toluol und Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 25% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	87420	167800	0,919
90	76170	132700	0,742
135	65460	112300	0,716
180	56520	97740	0,729
270	50050	81810	0,635
360	44970	72410	0,610
450	41120	65290	0,588

Tabelle 3.7 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Toluol und Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 50% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	109600	244300	1,229
90	112400	229200	1,039
135	111100	217100	0,954
180	104600	207400	0,983

Tabelle 3.8 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Toluol und Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 25% der maximalen Amplitude.

t [min]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	U [-]
0	168200	332400	0,976
45	113900	231400	1,032
90	97500	210800	1,162
135	111800	200700	0,795
180	102100	189400	0,855
270	101800	175700	0,726
360	96610	164500	0,703
450	81530	153500	0,883

Tabelle 3.9 Gemessene Werte der zahlenmittleren- und massenmittleren Molmasse, sowie die daraus berechnete Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$), für das System aus Polystyrol, Toluol und Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 50% der maximalen Amplitude.

4. Theoretische Methoden

4.1 Eigenschaften von Polymeren

Polymere sind Makromoleküle die aus vielen kleineren, sich wiederholenden Grundeinheiten, den Monomeren, aufgebaut sind. Die Größe eines Polymermoleküls kann durch verschiedene Parameter, wie z.B. die Molmasse, den Polymerisationsgrad oder die Segmentzahl, angegeben werden. Letztere teilt das Polymermolekül in gleichgroße Segmente und ist häufig über eine Referenzmolmasse definiert. Nach Lechner et al. [75] können Makromoleküle ihrer Größe nach allgemein in drei Klassen eingeteilt werden: Kleinere Makromoleküle, die nur aus wenigen Wiederholeinheiten bestehen, bezeichnet man als Dimere, Trimere oder allgemein als Oligomere. Bis zu einer Molmasse von $10 \frac{kg}{mol}$ spricht man von Pleinomeren und größere Makromoleküle werden als Polymere bezeichnet. Nahezu alle Präparate, welche aus Polymeren bestehen, sind Mischungen aus Polymermolekülen unterschiedlicher Größe. Die Häufigkeit mit der eine bestimmte Molmasse im Präparat vorkommt, wird durch die Molmassenverteilung erfasst. Besteht das Material ausschließlich aus Polymermolekülen einer Molmasse, spricht man von monodispersen Polymeren, sonst von polydispersen Polymeren. Neben der Größe können sich Polymere eines Präparats auch in ihrer Architektur unterscheiden. Bestehen Polymermoleküle ausschließlich aus linearen Ketten, spricht man von linearen Polymeren. Befinden sich an den Hauptketten Verzweigungen in Form von kleineren Makromolekülen, spricht man von verzweigten Polymeren. Größenverteilung und Architektur stellen zwei zusätzliche Dimensionen dar, welche die makroskopischen Materialeigenschaften stark beeinflussen können. Bedingt durch die diskrete Größe einer Wiederholeinheit ist die Molmasse eines Präparats im allgemeinen diskret verteilt. Ist die Anzahl an Polymerspezies, also an Polymermolekülen unterschiedlicher Molmassen, jedoch groß, kann die Molmassenverteilung durch eine kontinuierliche

Funktion ersetzt werden, wodurch Polymere im Rahmen der kontinuierlichen Thermodynamik [76] beschrieben werden können. Im Folgenden wird die Segmentzahl als charakteristische Größe der Makromoleküle verwendet.

4.1.1 Verteilungsfunktionen und Momente

Die Verteilungsfunktion gibt an, wie häufig Polymermoleküle einer bestimmten Größe in der Mischung vorkommen, wobei die Häufigkeit über verschiedene Größen wie Massenanteil, Molanteil oder Segmentanteil ausgedrückt werden kann. Die Segmentzahlverteilung $\varphi(r)$ ist so definiert, dass

$$\Phi_{ij} = \int_{r_i}^{r_j} \varphi(r) dr \quad (4.1)$$

den Segmentanteil Φ_{ij} der Polymerspezies mit Segmentzahl zwischen r_i und r_j angibt. Sowie das Trägheitsmoment in der Mechanik angibt, wie die Masse bezüglich einer bestimmten Achse verteilt ist, geben Momente einer Verteilungsfunktion an, wie die Häufigkeit über der Segmentzahl verteilt ist. Momente charakterisieren dabei Eigenschaften einer Verteilung wie Lage, Breite oder Schiefe. Die wichtigsten Momente einer Verteilung sind die initialen Momente um den Nullpunkt (in dieser Arbeit einfach als Momente bezeichnet), sowie die zentralen Momente um den Erwartungswert einer Verteilung, definiert durch Gl.4.2 und Gl.4.3.

$$\bar{\mu}^{(\nu)} = \langle r^\nu \rangle = \int_0^\infty r^\nu \varphi(r) dr \quad (4.2)$$

$$\langle (r - \mu^{(1)})^\nu \rangle = \int_0^\infty (r - \mu^{(1)})^\nu \varphi(r) dr \quad (4.3)$$

Das 0-te Moment der Segmentzahlverteilung gibt den Segmentanteil aller Polymere mit Segmentzahl zwischen 0 und ∞ an und ist für normierte Verteilungen (Gl. 4.1) folglich immer 1. Das erste Moment entspricht dem Erwartungswert der Verteilung und gibt an, wie weit der Schwerpunkt der Häufigkeitsverteilung vom Ursprung entfernt ist. Die Varianz entspricht dem ersten zentralen Moment und steigt quadratisch,

je weiter sich die Häufigkeitsverteilung vom Erwartungswert entfernt. Charakteristische Segmentzahlen der Verteilung wie die zahlenmittlere, die massenmittlere oder die z-mittlere Segmentzahl lassen sich ebenfalls über die Momente der Verteilung ausdrücken. Es gilt:

$$\bar{r}_k = \frac{\int_0^\infty r^{k-1} \varphi(r) dr}{\int_0^\infty r^{k-2} \varphi(r) dr} \quad (4.4)$$

wobei $k = 1, 2, 3$ der zahlen-, massen-, und z mittleren Molmasse entspricht. Die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität P einer Verteilung geben an, wie breit die Verteilung ist. Es gilt:

$$U = P - 1 = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} - 1 \quad (4.5)$$

Allgemein gilt, dass $\bar{r}_z > \bar{r}_w > \bar{r}_n$. Für eine monodisperse Verteilung, bei der alle Polymermoleküle die gleiche Segmentzahl besitzen, gilt $\bar{r}_z = \bar{r}_w = \bar{r}_n$ und $U = 0$.

Schulz-Flory Verteilung:

Die Schulz-Flory (SF) Verteilung ist eine nach Paul Flory und Günter Schulz benannte Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche die Molmassenverteilung vieler Polymere beschreibt [77, 78]. Die Segmentzahlverteilung lautet:

$$\varphi(r) = \frac{k^k}{\bar{r}_n \Gamma(k)} \left(\frac{r}{\bar{r}_n} \right)^k e^{-k \frac{r}{\bar{r}_n}} \quad (4.6)$$

In Gl. 4.6 entsprechen die zahlenmittlere Segmentzahl \bar{r}_n , sowie der Parameter k den beiden Parametern, welche die Verteilung definieren. $\Gamma(k)$ entspricht der mathematischen Gammafunktion. Allgemein gilt für die Momente der SF Verteilung:

$$\bar{\mu}^{(\nu)} = \frac{k^k \bar{r}_n^\nu \Gamma(k + \nu + 1)}{\Gamma(k) k^{k+\nu+1}} \quad (4.7)$$

Für die Uneinheitlichkeit gilt weiter:

$$U = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} - 1 = \frac{1}{k} \quad (4.8)$$

4.2 Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe

Das thermodynamische Verhalten von Reinstoffen oder einer Mischungen im Gleichgewicht, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, ist durch das Phasengleichgewicht beschrieben. Dessen Berechnung erfolgt durch die Verwendung eines G^E -Modells oder einer Zustandsgleichung, wobei nur durch Letztere die Kompressibilität des Stoffsystems berücksichtigt werden kann. Die bekanntesten Vertreter von Zustandsgleichungen für niedermolekulare Stoffsysteme sind die kubischen Zustandsgleichungen. Bei der Modellierung von Polymersystemen sind diese jedoch in ihrer Anwendung begrenzt, was auf die starke Asymmetrie zwischen kleinen Molekülen und Polymermolekülen zurückzuführen ist. Prädestiniert für solche Systeme sind gitterbasierte Theorien, wie die von Sanchez und Lacombe (SL-EOS) [79–82], oder die aus der Familie der Störungstheorien stammende Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) [83, 84].

Die SL-EOS basiert auf der statistischen Mechanik und gehört zu den Gitter Theorien für Fluide. Das Gitter selbst ähnelt dabei einem Feststoffgitter. Wie bei der Theorie von Flory [85, 86] und Huggins [87, 88] werden Polymermoleküle in Segmente unterteilt, wodurch die zuvor genannte Asymmetrie berücksichtigt wird. Im Gegensatz zur Flory-Huggins (FH) Theorie wird bei der SL-EOS, durch die Anwesenheit von Lochstellen im Gitter, die Kompressibilität berücksichtigt. Die Zustandsgleichung ergibt sich dann durch die Bestimmung der Konfigurationsmöglichkeiten des Systems aus Lochstellen, Polymermolekülen und/oder Lösemittelmolekülen. Die folgenden Herleitungen sind sinngemäß Sanchez und Lacombe [79–82] entnommen.

Die Größe eines Polymersegments, und damit die Anzahl an Segmenten pro Polymermolekül, ist im Prinzip frei wählbar und erfolgt in der Regel über eine Referenzmolmasse M^+ . Diese entspricht häufig der Molmasse des kleinsten, im Stoffsystem vorkommenden Moleküls. Da jedes Segment einen Gitterplatz besetzt, entspricht die Anzahl an Gitterplätzen eines Polymermoleküls mit der Molmasse M_P , $r = \frac{M_P}{M^+}$. Man spricht allgemein von einem r -Mer. Gibt es in einem Ein-Stoffsystem N r -Mere und N_0 leere Gitterplätze, gilt für die Gesamtzahl aller Gitterplätze $N_r = N_0 + rN$. Der

Anteil an leeren Gitterplätzen entspricht dabei $f_0 = \frac{N_0}{N_r}$, der Anteil an besetzten Gitterplätzen $f = \frac{rN}{N_r}$. Es wird angenommen, dass das dicht-gepackte Volumen rv^* eines Moleküls unabhängig von Druck und Temperatur ist und das dicht-gepackte Volumen eines Mers v^* dem Volumen eines Gitterplatzes entspricht. Das dicht-gepackte Volumen von N r -Meren (ohne Lochstellen) ergibt sich zu:

$$V^* = N (rv^*) \quad (4.9)$$

Sei ρ^* die dicht-gepackte, massenbezogene Dichte, dann ergibt sich das dicht-gepackte molekulare Volumen über die Beziehung:

$$rv^* = \frac{M}{\rho^*} \quad (4.10)$$

Hier ist M die molare Masse des Moleküls. Anpassung der stoffspezifischen Parameter zeigen, dass das spezifische dicht-gepackte Volumen rv^* dem spezifischen Volumen eines dicht-gepackten amorphen Stoffes entspricht [82]. Das Volumen, welches eine Leerstelle im Gitter einnimmt, entspricht ebenfalls v^* . Das gesamte Volumen des Systems V kann wie folgt berechnet werden:

$$V = N_r v^* = (N_0 + rN) v^* = \frac{V^*}{f} \quad (4.11)$$

Die Energie eines Gitters hängt nur von der Interaktion der nächsten Nachbarn miteinander ab. In einem Reinstoff besteht das Gitter ausschließlich aus Meren und Löchern. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Löchern, einem Loch und einem Mer, sowie zwei gebundenen Meren wird nicht berücksichtigt. Die einzige relevante Wechselwirkungsenergie ist demnach die zwischen zwei nicht gebundenen Meren. Für die Energie E gilt:

$$E = -N_r \frac{z\epsilon}{2} f^2 \quad (4.12)$$

Hierbei ist z die Koordinationszahl des Gitters. Sie gibt die Anzahl der nächsten Nachbarn in einem Gitter an. Der Term $\frac{z\epsilon}{2}$ entspricht der gesamten Wechselwirkungs-

energie ϵ^* zwischen zwei nicht gebundenen Meren pro Mer:

$$\epsilon^* = \frac{z\epsilon}{2} \quad (4.13)$$

Die Zustandssumme Q ist das Bindeglied zwischen statistischer Mechanik und makroskopischer Thermodynamik. Sie kann in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Systemvolumen, der Konfigurationszahl Ω , der Energie E und der Boltzmannkonstante k_B wie folgt ausgedrückt werden:

$$Q(T, p) = \sum_{N_0=0}^{\infty} \Omega e^{-\frac{(E+pV)}{k_B T}} \quad (4.14)$$

Die Konfigurationszahl Ω entspricht der Anzahl an möglichen Konfigurationen eines Systems aus N r -Meren und N_0 Lochstellen. Die Annahme eines mittleren Feldes (Mean-Field Annahme) ersetzt die lokale Wechselwirkungsenergie durch eine mittlere, was für die Koordinationszahl $z \rightarrow \infty$ bedeutet. Dadurch ergibt sich für die Konfigurationszahl:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \Omega = \left(\frac{N_r}{N_0}\right)^{N_0} \left(1 \frac{N_r}{rN}\right)^N = \left(\frac{1}{f_0}\right)^{N_0} \left(\frac{1}{f}\right) \quad (4.15)$$

Die entdimensionierte, freie Enthalpie G des Systems kann unter Berücksichtigung der statistischen Mechanik durch folgende Gleichung formuliert werden:

$$\tilde{G} = \frac{G}{rN\epsilon^*} = -k_B T \ln(Q(T, p)) \quad (4.16)$$

Unter Verwendung der charakteristischen Größen T^* , p^* und ρ^* können Druck, Temperatur und Dichte ebenfalls entdimensioniert werden:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*}; \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad (4.17)$$

Die charakteristischen Größen können für Reinstoffe aus beliebigen thermodynamischen Daten ermittelt werden [80]. Bei kleinen Molekülen bieten sich Dampfdruckdaten und Flüssigdichten an, bei Polymeren erfolgt die Anpassung an experimentell

bestimmte Flüssigkeitsdichten. Neben den genannten drei charakteristischen Größen können auch das charakteristische Volumen v^* eines r-Mers, die charakteristische Wechselwirkungsenergie ϵ^* und die Segmentzahl r als Parameter der Zustandsgleichung verwendet werden. Die Zusammenhänge der sechs Parameter lauten wie folgt:

$$v^* = \frac{k_B T^*}{p^*} \quad (4.18)$$

$$\epsilon^* = k_B T^* \quad (4.19)$$

$$r = \frac{M}{\rho^* v^*} = \frac{M p^*}{\rho^* k_B T^*} \quad (4.20)$$

Wird der Ausdruck Gl. 4.16 bei konstanter Temperatur und Druck minimiert, also $\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{T}, \tilde{p}}$, ergibt sich die Zustandsgleichung zu:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{1}{r}\right) \right] = 0 \quad (4.21)$$

Die Berechnung des Phasengleichgewichts von Mehrkomponentensystemen erfordert zusätzliche binäre Wechselwirkungsparameter und die Verwendung von Mischungsregeln. Besetzt ein Molekül im reinen Zustand r_i^0 Gitterplätze mit einem Mer-Volumen v_i^0 , dann ergibt sich das dicht-gepackte molekulare Volumen der reinen Komponente i zu $r_i^0 v_i^0$. In der Mischung gilt, dass ein Molekül r_i Gitterplätze besetzt. In Abhängigkeit des durchschnittlichen dicht-gepackten Volumens aller Mere v^* lässt sich folgende Mischungsregel formulieren:

$$r_i^0 v_i^0 = r_i v^* \quad (4.22)$$

Der Volumenbruch ϕ_i^0 einer Komponente i im reinen Zustand lässt sich wie folgt durch die Segmentzahl der reinen Komponente r_i^0 , den Massenbruch w_i und die Molmasse M_i ausdrücken:

$$\phi_i^0 = \frac{\frac{r_i^0 w_i}{M_i}}{\sum_{i=0} \frac{r_i^0 w_i}{M_i}} \quad (4.23)$$

in der Mischung ergibt sich der Volumenbruch ϕ_i der Komponente i zu:

$$\phi_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i^*}}{\sum_{i=0} \frac{w_i}{\rho_i^*}} \quad (4.24)$$

In Gl. 4.24 entspricht ρ_i^* dem charakteristischen Volumen der Komponente i . Das durchschnittliche molekulare Mer-Volumen v^* kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden, wobei $v_{ij}^* = \frac{v_i^* + v_j^*}{2}$ dem charakteristischen Mischungsvolumen entspricht:

$$v^* = \sum_{i=0} \phi_{i0}^2 v_i^* - 2 \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} \phi_{i0} \phi_{j0} v_{ij}^* \quad (4.25)$$

Die Segmentzahl der Mischung r kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\frac{1}{r} = \sum_{i=0} \frac{\phi_i}{r_i} \quad (4.26)$$

Die binären Wechselwirkungskonstanten χ_{ij} werden über die Anwendung einer Mischungsregel auf die charakteristischen Drücke bestimmt:

$$\chi_{ij} = p_i^* + p_j^* - 2\zeta_{ij} \sqrt{p_i^* p_j^*} \quad (4.27)$$

In Gl. 4.27 ist p_i^* der charakteristische Druck der reinen Komponente i und ζ_{ij} der binäre Wechselwirkungsparameter, der durch Anpassung an experimentelle, binäre Phasengleichgewichtsdaten bestimmt wird. Der charakteristische Druck der Mischung lautet:

$$p^* = \sum_{i=0} \phi_i p_i^* - \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} \phi_i \phi_j \chi_{ij} \quad (4.28)$$

Die charakteristische Temperatur der Mischung T^* lässt sich formulieren als:

$$T^* = \frac{p^* v^*}{R} \quad (4.29)$$

Durch Umformen von Gl. 4.21 nach dem Druck erhält man die druckexplizite Zustandsgleichung:

$$p = p^* \left(-\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right] \right) \quad (4.30)$$

Das chemische Potential μ_i der Komponente i in der Mischung lässt sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\tilde{\rho} X_i r_{i0}}{\rho_i^* \tilde{T}_i} + \left(1 - \frac{r_i}{r}\right) + \ln(\phi_i) + r_{i0} \left[\frac{-\tilde{p}}{\tilde{T}_i} + \frac{\tilde{p}_i}{\tilde{T}_i \tilde{\rho}} + \frac{(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})}{\tilde{\rho}} + \frac{\ln(\tilde{\rho})}{r_{i0}} \right] \quad (4.31)$$

mit dem Hilfsparameter:

$$X_i = \sum_{j \neq i} \phi_j \chi_{ij} - \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} \phi_i \phi_j \chi_{ij} \quad (4.32)$$

Um die SL-EOS anwenden zu können, müssen die Molmassen und drei der sechs Mer-Parameter des Reinstoffes bekannt sein. Mehrkomponentensysteme erfordern zusätzlich pro Stoffpaar einen binären Wechselwirkungsparameter, sodass sich für ein binäres System, ein, bzw. für ein ternäres System drei zusätzliche Parameter ergeben. In dieser Arbeit werden die Mer-Parameter T^* , p^* , ρ^* verwendet. Der Parameter ζ_{ij} wird durch Anpassung an binäre Gleichgewichtsdaten ermittelt.

4.2.1 Berechnung der Phasengleichgewichte

Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgt über die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen. Damit sich zwei Phasen α und β im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, müssen die Bedingungen für thermisches, mechanisches und stoffliches Gleichgewicht erfüllt sein. Das zu lösende Gleichungssystem lautet:

$$T = T^\alpha = T^\beta \quad (4.33)$$

$$p = p^\alpha = p^\beta \quad (4.34)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4.35)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Gas-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) berechnet. Aus numerischen Gründen wird das Gleichungssystem (GLS) in dieser

Arbeit dafür wie folgt aufgestellt, wobei die beiden Phasen α und β einer Flüssig- (L) und einer Gasphase (V) entsprechen und (SL) bedeutet, dass die jeweiligen Größen mit der SL-EOS berechnet werden:

$$p^{L,SL}(w_1^L, \rho^L, T) = p \quad (4.36)$$

$$p^{V,SL}(w_1^V, \rho^V, T) = p \quad (4.37)$$

$$\mu_i^{L,SL}(p^L, w_1^L, \rho^L, T) = \mu_i^{V,SL}(p^V, w_1^V, \rho^V, T) \quad (4.38)$$

Die Berechnung des Phasengleichgewichts erfolgt in dieser Arbeit über die Vorgabe der Temperatur T und des Massenanteils der Komponente 1 in der Flüssigkeit w_1^L . Für binäre Systeme ohne Polymerkomponente ergeben sich vier zu lösende Gleichungen mit den Unbekannten ρ_L, ρ_V, w_1^V und p . Die zur Lösung des GLS Gl. 4.36 - 4.38 notwendige Minimierung erfolgt über das Newton-Verfahren. Für binäre Systeme mit Polymer reduziert sich das Gleichungssystem um eine Gleichung, da Polymere auf Grund ihrer hohen Molmasse keinen Dampfdruck besitzen. Für ternäre Systeme mit Polymer ergeben sich dementsprechend vier Gleichungen. Die binären Wechselwirkungsparameter ζ_{ij} werden an experimentelle, binäre Phasengleichgewichtsdaten angepasst. Dabei wird zuerst über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate und das Simplex-Verfahren für jeden Datensatz einer Temperatur ein Wert für ζ_{ij} bestimmt. Die, als linear angenommene, Temperaturabhängigkeit $\zeta_{ij}(T)$ erfolgt dann durch anschließende lineare Regression.

4.3 Polymerabbau

Polymere sind langkettige Moleküle, welche aus sich wiederholenden Einheiten aufgebaut sind. Im Gegensatz zur Polymerisation, bei welcher neue Bindungen entstehen und Polymerketten durch Addition von Monomeren oder kleineren Makromolekülen wachsen, werden beim Polymerabbau einzelne Bindungen gebrochen, wodurch größere Polymermoleküle in Kleinere zerfallen. Das Aufbrechen stabiler Bindungen erfordert Energie. Abhängig von der Form dieser Energie lassen sich die unterschiedlichen Arten des Polymerabbaus einteilen in thermischen, chemischen, enzymatischen und mechanischen Polymerabbau.

4.3.1 Kinetik des Polymerabbaus

Der Zerfall eines Polymermoleküls kann durch eine einfache Reaktion beschrieben werden. Die Anzahl an möglichen Reaktionen die dabei stattfinden können sind groß, da es eine Vielzahl an Kombinationen kleinerer Makromoleküle gibt, in die ein Polymermolekül einer bestimmten Größe zerfallen kann. Trifft man die Annahme, dass ein Polymermolekül immer genau in zwei kleinere Moleküle zerfällt, spricht man von binärem Zerfall. Bei der Betrachtung von Reaktionen niedermolekularer Stoffe ist das Ziel der klassischen Kinetik, die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer reagierenden Komponente zu berechnen. Da im Falle eines polydispersen Polymers die Stoffmenge auf Polymere unterschiedlicher Größe verteilt ist, ist das Ziel der kontinuierlichen Kinetik [67], die zeitliche Veränderung der Segmentverteilung zu berechnen. Zur Berechnung der Änderungsrate einer bestimmten Reaktion benötigt man in der klassischen Kinetik eine Geschwindigkeitskonstante. Wandelt man diese in eine Funktion um, kann der Polymerabbau im Rahmen der kontinuierlichen Kinetik beschrieben werden. Die Grundgleichung für den binären Polymerzerfall erster Ordnung wurde ursprünglich von Saito [66] aufgestellt und später von Kehlen, Rätzsch und Bergmann [67] wiederaufgegriffen. Unter der Annahme, dass alle während der Reaktion auftretenden Makromoleküle aus den gleichen Monomeren aufgebaut sind, gilt für die

zeitliche Änderung des Segmentanteils:

$$\frac{d\varphi(r, t)}{dt} = r \int_r^\infty \kappa(r', r) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr' - \frac{1}{2} \varphi(r, t) \int_0^r \kappa(r, r'') dr'' \quad (4.39)$$

Gl. 4.39 ergibt sich aus Gl. 2.1 mit $r = \frac{M}{M^+}$. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 4.39 beschreibt den Zuwachs an Polymermolekülen mit Segmentzahl r , welche durch den Zerfall größerer Moleküle entstehen. Der zweite Term beschreibt deren Verschwinden durch den Zerfall von Polymermolekülen mit Segmentzahl r in kleinere Moleküle. Die Zerfallsfunktion $\kappa(r', r)$ kann als die kontinuierliche Generalisierung der Geschwindigkeitskonstante der klassischen Kinetik verstanden werden. Die Lösung von Gl. 4.39 hängt maßgeblich von der Komplexität der Zerfallsfunktion ab. Analytische Lösungen sind nur für die einfachsten Zerfallsfunktionen wie z.B. $\kappa(r', r) = \alpha$ möglich. Ein Ansatz zur Lösung von Gl. 4.39 für komplexere Zerfallsfunktionen ist die Methode der Momente. Hier wird angenommen, dass sich die Art der Verteilung während des Polymerabbaus nicht verändert, wodurch die zeitliche Änderung der Verteilung über die der Momente beschrieben werden kann. Die Form der Verteilung sei durch die Schulz-Flory Verteilung gegeben, welche durch die ersten drei Momente $\bar{\mu}^{(-1)}, \bar{\mu}^{(0)}, \bar{\mu}^{(1)}$, bzw. durch \bar{r}_n und U bestimmt ist. In der Literatur [71, 89] sind so bereits die folgenden Zerfallsfunktionen angewendet worden, wobei die Parameter der Zerfallsfunktionen hier mit den Indizes 1 und 2 gekennzeichnet werden:

$$\kappa_1 = \alpha_1 r'^{\epsilon_1} \left[1 - \beta_1 \frac{r}{r'} \left(1 - \frac{r}{r'} \right) \right] \quad (4.40)$$

$$\kappa_2 = \alpha_2 e^{-\epsilon_2} r' \left[e^{-\beta_2 \left(\frac{r}{r'} \right)} + e^{-\beta_2 \left(1 - \frac{r}{r'} \right)} \right] \quad (4.41)$$

Für beide Funktionen gilt, dass größere Moleküle schneller zerfallen wenn $\epsilon_1, \epsilon_2 > 0$ und kleinere Moleküle bevorzugt abgebaut werden wenn $\epsilon_1, \epsilon_2 < 0$. Des Weiteren gilt, je größer β_1, β_2 , desto bevorzugter zerfallen die Polymermoleküle am Rand. Für Gl. 4.40 gilt $\beta_1 \leq 4$, was in der Literatur [71] bei der Anpassung an experimentelle Daten für den enzymatischen und ultraschallinduzierten Polymerabbau zu Limitierungen führt. Gl. 4.41 ist nicht in der Lage, den Polymerzerfall in der Mitte zu beschreiben. Untersuchungen in der Literatur [26] zeigen, dass der Polymerabbau

durch Ultraschall durch eine limitierende Segmentzahl gekennzeichnet ist, ab der es zu keinem weiteren Zerfall mehr kommt. Im Folgenden sollen die relevanten Differentialgleichungen für die zahlenmittlere Segmentzahl \bar{r}_n und die Uneinheitlichkeit U für eine Zerfallsfunktion hergeleitet werden, die sowohl eine limitierende Segmentzahl, als auch bevorzugten Zerfall in der Mitte oder am Rand berücksichtigen. Die Parameter der neuen Zerfallsfunktion werden im Folgenden ohne Indizes angegeben. Zur Untersuchung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus in Lösung soll die folgende Zerfallsfunktion verwendet werden:

$$\kappa(r', r) = \begin{cases} 0, & r' \leq r_{lim} \\ \alpha (r' - r_{lim}) \hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right), & r' > r_{lim} \end{cases} \quad (4.42)$$

Gl. 4.42 beschreibt den Polymerzerfall in Abhängigkeit einer limitierenden Segmentzahl r_{lim} und einer, auf dem Intervall $[0, r']$ definierten Funktion $\hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right)$, welche angibt, wie die Zerfallswahrscheinlichkeit über der Polymerkette verteilt ist. Für lineare Polymere ist $\hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right)$, auf Grund der Rotationssymmetrie, eine um $\frac{r'}{2}$ symmetrische Funktion. Des Weiteren sei $\hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right)$ normiert, was durch das Dach gekennzeichnet ist. Wie im Verlauf der Herleitung ersichtlich wird, spielt die mathematische Form von $\hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right)$ eine untergeordnete Rolle. Relevant sind lediglich die ersten drei Momente der Funktion im Intervall $[0, r']$. Für diese gilt:

$$\langle r^0 \rangle = \int_0^{r'} \hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right) dr = \int_0^{r'} \frac{\gamma \left(\frac{r}{r'} \right)}{\int_0^{r'} \gamma \left(\frac{r}{r'} \right) dr} dr = 1 \quad (4.43)$$

$$\langle r \rangle = \int_0^{r'} r \hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right) dr = \frac{1}{2} r' \quad (4.44)$$

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{r'} r^2 \hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right) dr = r'^2 \int_0^1 x^2 \hat{\gamma}(x) dx = r'^2 \delta \quad (4.45)$$

Gl. 4.43 entspricht der Normierungsbedingung und kann als Massenerhaltung beim Zerfall eines Polymermoleküls in zwei Fragmente interpretiert werden. Gl. 4.44 zeigt, dass der Erwartungswert einer symmetrischen Verteilung in der Mitte liegt, was direkt

aus der Symmetriebedingung $\hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) = \hat{\gamma}\left(\frac{r'-r}{r'}\right)$ folgt, da:

$$\begin{aligned} \int_0^{r'} r \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr &= \int_0^{r'} (r' - r) \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr \\ &= r' \int_0^{r'} \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr - \int_0^{r'} r \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr \\ &= r' - \int_0^{r'} r \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr \end{aligned} \quad (4.46)$$

Gl. 4.45 entspricht dem zweiten Moment von $\hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right)$ und definiert den Parameter δ . Je nachdem welchen Wert δ annimmt, liegt die Zerfallswahrscheinlichkeit eher in der Mitte oder am Rand der Polymerkette. Zur besseren Veranschaulichung und zur Bestimmung des Wertebereiches von δ , kann das zweite Moment nach der allgemeinen Beziehung Gl. 4.3 wie folgt durch die Varianz V ausgedrückt werden:

$$\langle r^2 \rangle = V + \langle r \rangle^2 \quad (4.47)$$

Einsetzen von Gl. 4.47 in Gl. 4.45 liefert mit Gl. 4.44:

$$\delta = \frac{1}{r'^2} \left(V + \frac{1}{4} r'^2 \right) \quad (4.48)$$

Da die Varianz einer Funktion per Definition nur positive Werte annehmen kann, ist der kleinste Wert den δ annehmen kann nach Gl. 4.48 $\delta = \frac{1}{4}$ ($V = 0$). Eine Wahrscheinlichkeitsfunktion mit einer Varianz von 0 entspricht einer Dirac Verteilung am Erwartungswert, welcher für symmetrische Funktionen immer in der Mitte liegt (Gl. 4.46). $\delta = \frac{1}{4}$ entspricht daher dem Polymerzerfall genau in der Mitte, bei dem zwei gleich große Moleküle entstehen. Die rote Kurve in Abbildung 4.1 zeigt schematisch die zugehörige Verteilung. Der maximale Wert der Varianz, für auf einem Intervall begrenzte Funktionen, ist nach Bahita und Davis [90] $V = \frac{1}{4} r'^2$, was nach Einsetzen in Gl. 4.48 zu $\delta = \frac{1}{2}$ führt. Für den Zerfall mit $\delta = \frac{1}{2}$ zerfällt ein Polymer in zwei Moleküle, von denen eins unendlich klein ist. Die blaue Kurve in Abbildung 4.1 zeigt schematisch die zugehörige Verteilung. Es lässt sich zeigen, dass für den zufälligen Zerfall $\delta = \frac{1}{3}$ ($V = \frac{1}{12} r'^2$) gilt, dessen zugehörige Verteilung der grünen Kurve in Abbildung 4.1 entspricht.

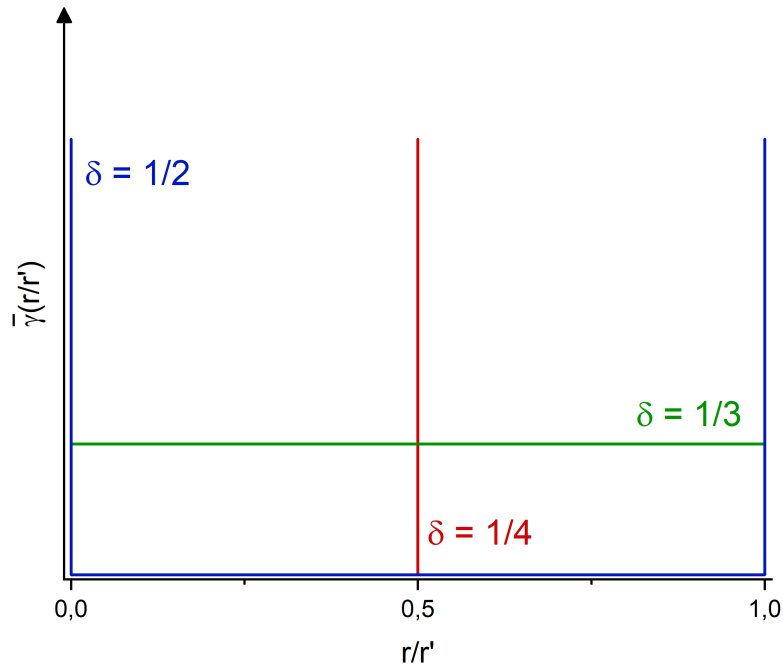


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung der Grenzfälle von $\hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right)$ und die dazugehörigen Werte des Parameters δ . Rote Verteilung: Zerfall in der Mitte; grüne Verteilung: Zufälliger Zerfall; blaue Verteilung: Zerfall am Rand.

Für den Zerfallsmechanismus in Abhängigkeit von δ gilt:

$$\delta \in \left[\frac{1}{4}, \frac{1}{2} \right] : \left\{ \begin{array}{ll} \text{Zerfall genau in der Mitte,} & \delta = \frac{1}{4} \\ \text{Bevorzugter Zerfall in der Mitte,} & \frac{1}{4} < \delta < \frac{1}{3} \\ \text{Zufälliger Zerfall,} & \delta = \frac{1}{3} \\ \text{Bevorzugter Zerfall am Rand,} & \frac{1}{3} < \delta < \frac{1}{2} \\ \text{Zerfall genau am Rand,} & \delta = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \quad (4.49)$$

Anders als in der Literatur [71, 89] wird in dieser Arbeit der Parameter δ verwendet um die Zerfallswahrscheinlichkeit über der Kette zu beschreiben. Eine Funktion, welche in der Lage ist Momente zu generieren, die den gesamten Wertebereich von δ abdeckt lautet:

$$\hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) = \frac{1}{Z} \left(\left(\frac{r}{r'} - \frac{1}{2} \right)^2 + 1 \right)^\beta \quad (4.50)$$

In Gl. 4.50 entspricht Z dem Normierungsfaktor. Der Parameter β wird mit Gl. 4.45 und Gl. 4.50 für jeden Wert von δ berechnet und dient nur der Darstellung der Zerfallswahrscheinlichkeit. Abbildung 4.2 zeigt die graphische Darstellung der Gl. 4.50 über der Kettenposition $\frac{r}{r'}$ in Abhängigkeit von δ .

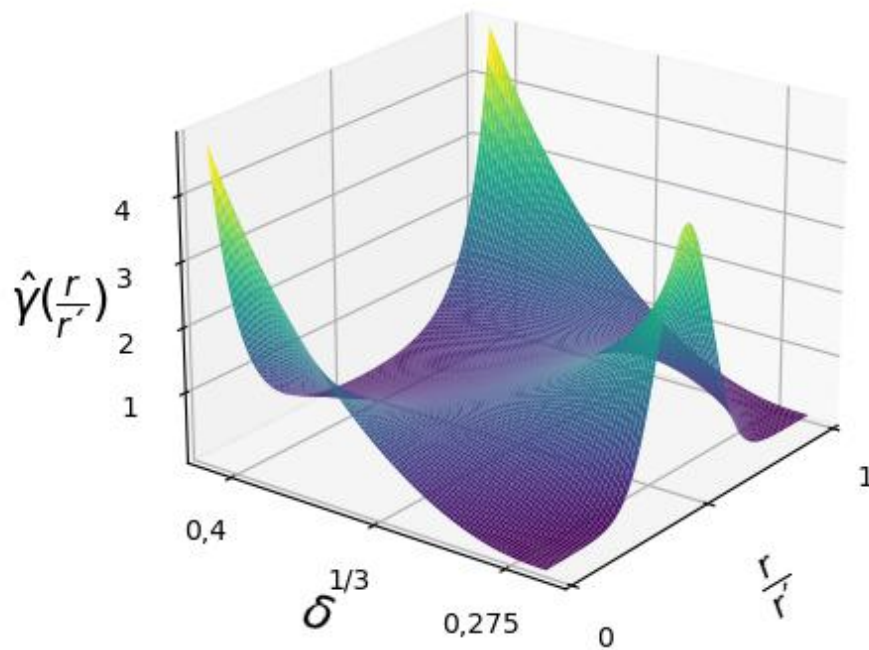


Abbildung 4.2 3D Graph der Zerfallswahrscheinlichkeit $\hat{\gamma}(\frac{r}{r'})$ über der Position innerhalb der Polymerketten $\frac{r}{r'}$ in Abhängigkeit des Parameters δ .

Auch für die Zerfallsfunktionen κ_1 (Gl. 4.40) und κ_2 (Gl. 4.41) kann das zweite Moment δ_1, δ_2 in Abhängigkeit von β_1, β_2 berechnet werden. Es gilt:

$$\delta_1 = \frac{\frac{1}{3} - \frac{\beta_1}{20}}{1 - \frac{\beta_1}{6}} \quad (4.51)$$

und

$$\delta_2 = -\frac{e^{-\beta_2} (e^{\beta_2} \beta_2^2 - 2e^{\beta_2} \beta_2 - \beta_2^2 + 4e^{\beta_2} - 2\beta_2 - 4)}{2\beta_2^2 (e^{-\beta_2} - 1)} \quad (4.52)$$

Für die neue Zerfallsfunktion (Gl. 4.42) gilt der Zusammenhang:

$$\delta = \frac{\int_0^1 x^2 \left((x - \frac{1}{2})^2 + 1 \right)^\beta dx}{\int_0^1 \left((x - \frac{1}{2})^2 + 1 \right)^\beta dx} \quad (4.53)$$

Abbildung 4.3 zeigt die Funktionen Gl. 4.51 - 4.53. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Parameter β , β_1 und β_2 jeweils mit einem maximalen Wert normiert, wodurch $\delta, \delta_1, \delta_2$ in Abhängigkeit von $\beta_{red} = \frac{\beta}{\beta_{max}}$ dargestellt werden können.

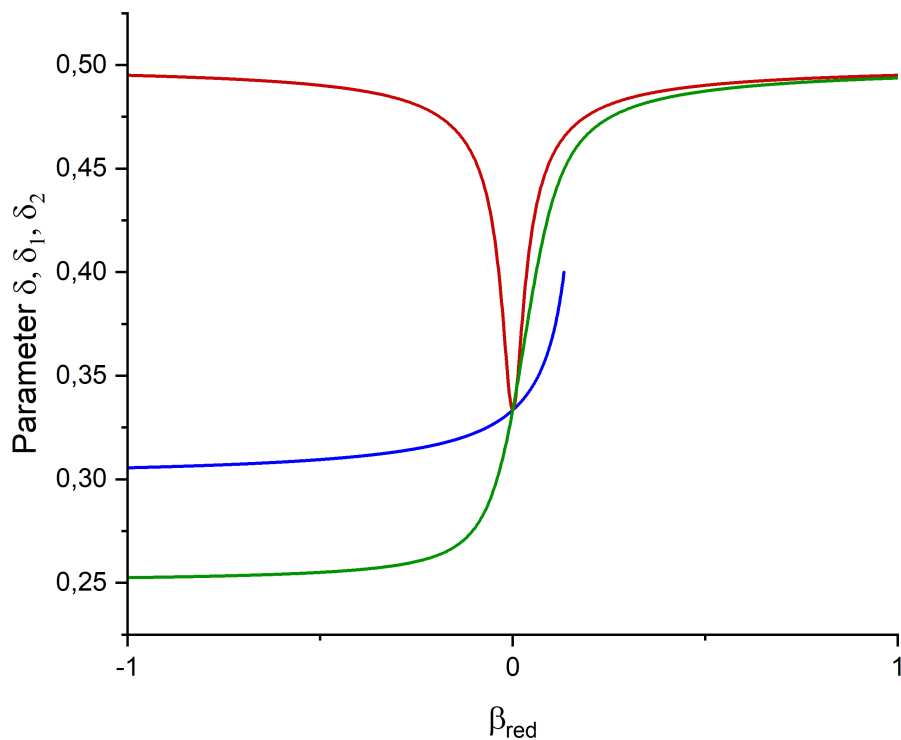


Abbildung 4.3 Darstellung von δ , δ_1 , δ_2 in Abhängigkeit von $\beta_{red} = \frac{\beta}{\beta_{max}}$. Blaue Linie: δ_1 (Gl. 4.51) mit $\beta_{max,1} = 20$; rote Linie: δ_2 (Gl. 4.52) mit $\beta_{max,2} = 200$; grüne Linie: δ (Gl. 4.53) mit $\beta_{max} = 200$.

Die blaue Kurve in Abbildung 4.3 entspricht dem Wertebereich von δ_1 und gehört zur Zerfallsfunktion κ_1 (Gl. 4.40). Die bereits erwähnte Restriktion von $\beta_1 \leq 4$ führt zu einem maximalen Wert von $\delta_1 = 0,4$. Der minimale Wert für δ_1 ergibt sich aus einer Grenzwertanalyse der Gl. 4.51 $\lim_{\beta_1 \rightarrow -\infty} \delta_1$, sodass für den Wertebereich $\delta_1 \in [\frac{3}{10}, \frac{4}{10}]$ gilt. Ein Vergleich mit Gl. 4.49 zeigt, dass durch κ_1 weder der Zerfall am Rand, noch der Zerfall in zwei gleich große Fragmente berücksichtigt werden kann. Der Wertebereich von δ_2 ergibt sich aus der Grenzwertanalyse von Gl. 4.52 für $\lim_{\beta_2 \rightarrow -\infty} \delta_2$ und $\lim_{\beta_2 \rightarrow \infty} \delta_2$ zu $\delta_2 \in (\frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$. Ein Vergleich mit Gl. 4.49 zeigt, dass ein bevorzugter Zerfall in der Mitte durch κ_2 (Gl. 4.41) nicht berücksichtigt werden kann. Die grüne Kurve in Abbildung 4.3 entspricht dem Wertebereich von δ (Gl. 4.53) und gehört zu der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zerfallsfunktion (Gl. 4.42).

Nach Ableiten der allgemeinen Definition der Momente, Gl. 4.2 folgt:

$$\frac{d\bar{\mu}^{(\nu)}(t)}{dt} = \int_0^\infty r^\nu \frac{d\varphi(r, t)}{dt} dr \quad (4.54)$$

Einsetzen von Gl. 4.39 in Gl. 4.54 liefert nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge im ersten Doppelintegral:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\mu}^{(\nu)}(t)}{dt} &= \int_0^\infty dr' \frac{\varphi(r', t)}{r'} \int_0^{r'} r^{\nu+1} \kappa(r', r) dr \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^\nu \varphi(r, t) \int_0^r \kappa(r, r'') dr'' \end{aligned} \quad (4.55)$$

Einsetzen der Zerfallsfunktion Gl. 4.42 in Gl. 4.55 liefert:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\mu}^{(\nu)}(t)}{dt} &= \alpha \int_{r_{lim}}^\infty dr' (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} \int_0^{r'} r^{\nu+1} \hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right) dr \\ &\quad - \frac{1}{2} \alpha \int_{r_{lim}}^\infty dr r^\nu (r - r_{lim}) \varphi(r, t) \int_0^r \hat{\gamma}\left(\frac{r''}{r}\right) dr'' \end{aligned} \quad (4.56)$$

Die Berechnung der zeitlichen Änderungsraten der Momente $\bar{\mu}^{(-1)}$, $\bar{\mu}^{(0)}$ und $\bar{\mu}^{(1)}$ erfordert, wie an Hand von Gl. 4.56 zu erkennen, die Berechnung der ersten drei Momente der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\hat{\gamma}\left(\frac{r}{r'}\right)$. Einsetzen von Gln. 4.43 - 4.45 in Gl. 4.56

liefert:

$$\frac{d\bar{\mu}^{(-1)}(t)}{dt} = \frac{1}{2}\alpha \int_{r_{lim}}^{\infty} (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr' \quad (4.57)$$

$$\frac{d\bar{\mu}^{(0)}(t)}{dt} = 0 \quad (4.58)$$

$$\frac{d\bar{\mu}^{(1)}(t)}{dt} = \alpha \left(\delta - \frac{1}{2} \right) \int_{r_{lim}}^{\infty} r' (r' - r_{lim}) \varphi(r', t) dr' \quad (4.59)$$

Da das nullte Moment $\bar{\mu}^{(0)}$ der Verteilung der Summe aller Segmentanteile der Polymerspezies entspricht, ist Gl. 4.58 die Bedingung für Massenerhaltung während des Polymerabbaus. Ausgehend von der, für die SF-Verteilung gültigen Definitionen der zahlenmittleren Segmentzahl \bar{r}_n und der Uneinheitlichkeit U gilt, unter Verwendung von Gln. 4.57 - 4.59 und Gl. 4.7:

$$\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -\bar{r}_n^2 \frac{d\bar{\mu}^{(-1)}}{dt} = -\bar{r}_n^2 \frac{1}{2} \alpha \int_{r_{lim}}^{\infty} (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr' \quad (4.60)$$

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= \bar{\mu}^{(-1)} \frac{d\bar{\mu}^{(1)}}{dt} + \bar{\mu}^{(1)} \frac{d\bar{\mu}^{(-1)}}{dt} = \\ &= \frac{1}{\bar{r}_n} \alpha \left(\delta - \frac{1}{2} \right) \int_{r_{lim}}^{\infty} r' (r' - r_{lim}) \varphi(r', t) dr' + \\ &= \bar{r}_n (U + 1) \frac{1}{2} \alpha \int_{r_{lim}}^{\infty} (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr' \end{aligned} \quad (4.61)$$

Umformung von Gln. 4.60 und 4.61 ergibt:

$$\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -\bar{r}_n^2 \frac{1}{2} \alpha \left[\bar{\mu}^{(0)} - r_{lim} \bar{\mu}^{(-1)} - \underbrace{\int_0^{r_{lim}} (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr'}_{I_1} \right] \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dU}{dt} = \frac{1}{\bar{r}_n} \alpha \left(\delta - \frac{1}{2} \right) & \left[\bar{\mu}^{(2)} - \bar{\mu}^{(1)} r_{lim} \underbrace{\int_0^{r_{lim}} r' (r' - r_{lim}) \varphi(r', t)}_{I_2} \right] \\
 + \bar{r}_n (U + 1) \frac{1}{2} \alpha & \left[\bar{\mu}^{(0)} - r_{lim} \bar{\mu}^{(-1)} - \underbrace{\int_0^{r_{lim}} (r' - r_{lim}) \frac{\varphi(r', t)}{r'} dr'}_{I_1} \right]
 \end{aligned} \tag{4.63}$$

Einsetzen von Gl. 4.7 in Gl. 4.60 und Gl. 4.61 liefert:

$$\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -\frac{1}{2} \alpha \bar{r}_n [\bar{r}_n - r_{lim} - I_1] \tag{4.64}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \alpha [(2\delta - 1) (\bar{r}_n (1 + 2U)(1 + U) - r_{lim}(1 + U) - I_2) \\
 + (U + 1) (\bar{r}_n - r_{lim} - I_1)]
 \end{aligned} \tag{4.65}$$

Die beiden Integrale I_1, I_2 in den Gln. 4.64 und 4.65 können mit Hilfe des Softwareprogramms Maple[®] analytisch mittels Whittacker Funktionen gelöst werden. Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sind die finalen Differentialgleichungen, welche die Vorgabe der drei Parameter α , r_{lim} und δ erfordern. Der Parameter α entspricht dabei einem Vorfaktor, r_{lim} entspricht der Segmentzahl des kleinsten Polymers, welches gerade noch abgebaut wird. Der Parameter δ gibt an, ob Polymere bevorzugt in der Mitte oder am Rand zerfallen, wobei die Einteilung durch Gl. 4.49 gegeben ist.

In dieser Arbeit wurden die Differentialgleichungen für \bar{r}_n und U ebenfalls für die folgende Zerfallsfunktion hergeleitet:

$$\kappa_3(r', r) = \alpha_3 r'^{\epsilon_3} \hat{\gamma} \left(\frac{r}{r'} \right) \tag{4.66}$$

Gl. 4.66 berücksichtigt dabei einen Potenzansatz für die Abhängigkeit von der Größe der zerfallenden Polymermoleküle und keine limitierende Segmentzahl wie in κ (Gl. 4.42). Daraus ergibt sich für $\frac{d\bar{r}_n}{dt}$ und $\frac{dU}{dt}$:

$$\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -\frac{1}{2} \alpha_3 \bar{r}_n^2 \frac{\bar{r}_n^{\epsilon_3 - 1} \Gamma\left(\frac{1}{U} + \epsilon_3\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{U}\right) \frac{1}{U}^{\epsilon_3}} \tag{4.67}$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \alpha_3 \bar{r}_n^{\epsilon_3} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\bar{v}} + \epsilon_3\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\bar{v}}\right)} U^{\epsilon_3} [(2\delta_3 - 1)(1 + \epsilon_3 U + U)(1 + \epsilon_3 U) + 1 + U] \quad (4.68)$$

Für $r_{lim} = 0$ entsprechen Gl. 4.64 und Gl. 4.65 den Gln. 4.67 und 4.68 mit $\epsilon_3 = 1$. Im Anhang A findet sich ein Vergleich der Gln. 4.67 und 4.68 mit den Gleichungen die Browarzik und Koch [71], unter Verwendung von Gl. 4.40, hergeleitet haben.

4.4 Ultraschall in homogenen Fluiden

Als Ultraschall bezeichnet man allgemein Schallwellen mit einer Frequenz größer als 20 kHz , wobei dieser in zwei Kategorien eingeteilt werden kann. Der destruktive Ultraschall, verantwortlich für alle sonochemischen Effekte, bewegt sich in einem Frequenzbereich zwischen 20 kHz bis 1 MHz . Ein nicht destruktiver Ultraschall, häufig eingesetzt zu diagnostischen Zwecken, beginnt ab einer Frequenz von 1 MHz . Leighton [91] gibt in seinen Ausführungen einen guten Überblick über die Frage: "Was ist Ultraschall?". Aus physikalischer Sicht entspricht Ultraschall einer longitudinalen Druckwelle, welche sich mit einer vom Medium i abhängigen Schallgeschwindigkeit $c_{s,i}$ ausbreitet. Die Ausbreitung von Ultraschallwellen in homogenen Fluiden kann mit den Gleichungen der Fluidodynamik, den Navier-Stokes Gleichung, beschrieben werden. Für nicht-viskose Flüssigkeiten vereinfachen sich die Navier Stokes Gleichungen zu den Euler Gleichungen, sodass für Massen- und Impulserhaltung gilt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (4.69)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p \quad (4.70)$$

Für kleine Oszillationen ist die Geschwindigkeit v der Teilchen klein, wodurch der Term $(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$ vernachlässigt werden kann. Für den eindimensionalen Fall lassen sich Gl.4.69 und Gl.4.70 umschreiben in:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (4.71)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (4.72)$$

Die Gln. 4.71 und 4.72 enthalten die drei unbekannte Größen p , ρ und v . Die letzte benötigte Gleichung ist eine Zustandsgleichung. Da sich die Welle adiabat durch das Medium bewegt [92], ist die gesuchte Beziehung $\rho(p, s)$. Aus thermodynamischer Sicht ist die Zustandsgleichung durch das totale Differentiale gegeben [93]:

$$d\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_s dp + \left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_p ds = \frac{1}{c_{s,i}^2} dp + \left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_p ds \quad (4.73)$$

$c_{s,i}$ entspricht dabei der Schallgeschwindigkeit. Die Integration von Gl. 4.73 erfordert die Verwendung einer Zustandsgleichung zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_s$. In dieser Arbeit wird untersucht, ob die Verwendung der SL-EOS zur Berechnung von Gl. 4.73 sinnvoll ist. In der Literatur [93] wird eine Taylorreihenentwicklung des Drucks nach der Dichte verwendet:

$$\begin{aligned} p &= p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{s,\rho=\rho_0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial\rho^2}\right)_{s,\rho=\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + \dots = \dots \\ &\dots = p_0 + A \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} + \frac{B}{2} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.74)$$

Sind die Dichtefluktuationen klein, kann die Taylorreihe nach dem zweiten Glied abgebrochen werden und es gilt mit $A = \frac{\rho_0}{c_{s,i}^2}$:

$$\rho - \rho_0 = \frac{1}{c_{s,i}^2} (p - p_0) \quad (4.75)$$

Einsetzen von Gl.4.75 in Gl.4.71 liefert:

$$\frac{1}{c_{s,i}^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (4.76)$$

Ableiten von Gl.4.76 nach der Zeit und Gl.4.72 nach dem Ort und subtrahieren der beiden Gleichungen voneinander liefert die Wellengleichung mit der die Ausbreitung der Ultraschallwelle berechnet werden kann:

$$\frac{1}{c_{s,i}^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad (4.77)$$

4.4.1 Berechnung der 1D Wellenausbreitung

Die Modellierung der Wellenausbreitung in einer Feedphase erfolgt mit den in Kapitel 4.4 hergeleiteten linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77). Diese stellen aus zwei Gründen eine Idealisierung der realen Wellenausbreitung dar.

- 1) Durch die Vereinfachung der Navier-Stokes Gleichungen zu den Euler Gleichungen werden dissipative Effekte vernachlässigt, wodurch weder die Erwärmung der Flüssigkeit, noch die Dämpfung der Ultraschallwelle modelliert werden kann.
- 2) Das Abbrechen der Taylorreihenentwicklung nach dem zweiten Glied in Gl. 4.74 gilt nur für unendlich kleine Druckamplituden $p_S \rightarrow 0$, wodurch keine nichtlinearen Effekte wie die Bildung von Schockwellen modelliert werden können.

Eine Möglichkeit, nichtlineare Effekte der Wellenausbreitung abzubilden, ist die Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung in der Taylorentwicklung von Gl. 4.74, wodurch die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Dichte berücksichtigt wird. Die Lösung von Gl. 4.77 erfordert das Festlegen von Randbedingungen. Die kleine Querschnittsfläche, der bei den Experimenten (Kapitel 3) verwendeten, Sonotrode rechtfertigt die Annahme einer punktförmigen Ultraschallquelle. Da die Amplitude der Sonotrode maximal $132 \mu m$ beträgt, was klein ist gegenüber der Wellenlänge der Ultraschallwelle von $\lambda = 0,0615 m$ (bei $f_{US} = 20 kHz$ und $c_{s,CH}(303,15K) = 1230,48 \frac{m}{s}$ für Cyclohexan), kann die Schwingung der Ultraschallquelle vernachlässigt werden. Unter Verwendung einer sinusförmigen Eingangsschwingung lautet die Randbedingung:

$$p^L(t, x = 0) = p_0^L + p_S \sin(2\pi f_{US}t) \quad (4.78)$$

In Gl. 4.78 entspricht f_{US} der Ultraschallfrequenz welche für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen $f_{US} = 20 kHz$ beträgt, was der Frequenz des in dieser Arbeit verwendeten Ultraschallgenerators entspricht. p_S entspricht der Druckamplitude des Ultraschalls, welche über die Dichte und Schallgeschwindigkeit wie folgt mit der Ultraschallintensität I_{US} verknüpft werden kann [93]:

$$p_S = \sqrt{\rho_0^L \bar{M} c_{s,i} I_{US}} \quad (4.79)$$

Eine detaillierte Herleitung von Gl. 4.79 kann der Literatur [93] entnommen werden. Die Modellierung der Reflexion der Ultraschallwelle am Gefäßboden übersteigt den Rahmen dieser Arbeit und wird daher nicht berücksichtigt. Diese starke Vereinfachung ist gerechtfertigt, wenn angenommen wird, dass die erste Schwingung der Ultraschallwelle zur Bildung von Gasblasen führt, oder der Gefäßboden die Ultraschallwelle vollständig absorbiert. Die Diskretisierung von Gl. 4.77 in Zeit und Ort erfolgt mit dem Euler Verfahren. Mit der Ortsdiskretisierung k , der Zeitdiskretisierung j und $s = c_{s,i} \frac{\Delta t}{\Delta x}$ folgt:

$$p_{k,j+1} = s^2 (p_{k+1,j} - 2p_{k,j} + p_{k-1,j} + 2p_{k,j} - p_{k,j-1}) \quad (4.80)$$

Es wird die maximale Länge $x_{max} = 0,1 \text{ m}$ eingeführt, welcher in etwa der Höhe des Füllstands während der experimentellen Untersuchung (Kapitel 3) entspricht und durch welche das Intervall der Ortsdiskretisierung definiert ist. In dieser Arbeit wird für die Schrittweite $\Delta x = 2e^{-4} \text{ m}$ und $\Delta t = \sqrt{\frac{1}{c_{s,i}^2 \Delta x^2}}$ verwendet. Die Annahme einer punktförmigen Sinusschwingung bedeutet, dass der Druck $p_{0,j}$ in Gl. 4.80 durch Gl. 4.78 gegeben ist. Daraus kann mit Gl. 4.80 eine 2D Matrix berechnet werden, welche die Wellenprofile, in Form des örtlich berechneten Drucks, zu unterschiedlichen Zeitpunkten enthält.

4.5 Dichtegradiententheorie

Die Dichtegradiententheorie (DGT) liefert einen Ausdruck zur Berechnung der freien Energie inhomogener Systeme, zu denen auch Grenzflächen zählen. Ihr Ursprung geht zurück auf van der Waals [94], welcher die Grenzschicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase eines Reinstoffes als endlichen Bereich betrachtete, in dem sich die Dichte kontinuierlich ändert. Cahn und Hilliard [95] reformulierten und erweiterten die DGT und wendeten sie zur Berechnung von Grenzflächeneigenschaften reiner Stoffe an. Poser und Sanchez [96] generalisierten die DGT für Mehrkomponentensysteme.

4.5.1 Reinstoffe

Die Grenzschicht zwischen zwei Phasen stellt ein inhomogenes System dar, da hier Gradienten von Zustandsgrößen auftreten. Im Falle eines Reinstoffes ist die relevante Zustandsgröße die Dichte, welche kontinuierlich von der Dichte der Gasphase in die der Flüssigphase übergeht. Die grundlegende Annahme der DGT ist, dass sich die Dichte, senkrecht zur Grenzfläche, auf einer Längenskala die vergleichbar ist mit der Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, nur unwesentlich ändert. Dadurch können die Dichte und ihre Ableitungen als unabhängig voneinander betrachtet werden. Im inhomogenen Gebiet hängt die freie Energie einerseits von der lokalen Dichte, andererseits auch von der Dichte der unmittelbaren Umgebung, den Dichtegradienten, ab. Durch die Annahme der Unabhängigkeit von lokaler Dichte und Dichtegradienten kann die freie Energie in eine Taylorreihe entwickelt werden. Entwicklungspunkt ist dabei die freie Energiedichte $f_0(\rho)$ die ein System hätte, wenn es mit der lokalen Dichte homogen vorliegen würde. Die folgenden Herleitungen der Berechnungsgleichungen für die Oberflächenspannung und die Dichteprofile reiner Stoffe sind sinngemäß von Cahn und Hilliard [95] entnommen.

Vernachlässigt man in der Taylorreihenentwicklung der Freien Energie im inhomogenen Gebiet Terme dritter und höherer Ordnung, dann ergibt sich für die volumenbezogene freie Energie f im inhomogenen Gebiet:

$$\begin{aligned}
 f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) &= f_0(\rho) + \underbrace{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)} \right)_0}_{L_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \dots \\
 &\dots \underbrace{\sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right)} \right)_0}_{\kappa_{i,j}^1} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right) + \underbrace{\sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) \partial \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right)} \right)_0}_{\kappa_{i,j}^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right) (\nabla\rho)^2
 \end{aligned} \tag{4.81}$$

In Gl. 4.81 werden die drei Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems x, y, z ersetzt durch x_1, x_2, x_3 . Die Summen in Gl. 4.81 entsprechen Tensoren, wel-

che die Symmetrie beschreiben. Für isotrope Medien ist die freie Energie invariant gegenüber Spiegelung und Rotation, wodurch sich Gl. 4.81 wie folgt vereinfacht:

$$f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = f_0(\rho) + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial \nabla^2\rho}\right)_0}_{\kappa_1} \nabla^2\rho + \underbrace{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla\rho)^2}\right)_0}_{\kappa_2} \quad (4.82)$$

Die freie Energie des gesamten inhomogenen Systems erhält man durch Integration der freien Energiedichte über das Volumen:

$$F^{inh} = \int_V [f_0(\rho) + \kappa_1 \nabla^2\rho + \kappa_2 (\nabla\rho)^2] dV \quad (4.83)$$

Unter Anwendung des Gaus'schen Integralsatzes kann das Volumenintegral $\int_V \kappa_1 \nabla^2\rho dV$ in ein Volumenintegral mit $(\nabla\rho)^2$ und ein Oberflächenintegral mit $\nabla\rho$ umgeschrieben werden:

$$\int_V \kappa_1 \nabla^2\rho dV = - \int_V \left(\frac{d\kappa_1}{d\rho}\right) (\nabla\rho)^2 dV + \int_A \kappa_1 \vec{n} \nabla\rho dA \quad (4.84)$$

Das Produkt $\vec{n} \nabla\rho$ beschreibt den Dichtegradienten normal zur Oberfläche dA . Wählt man als Integrationsgrenzen die Bulkphasen, verschwindet der Dichtegradient und damit auch das Oberflächenintegral. Es bleibt:

$$F^{inh} = \int_V (f_0(\rho) + \kappa(\nabla\rho)^2) dV \quad (4.85)$$

wobei der Gradientenparameter κ gegeben ist durch

$$\kappa = -\frac{d\kappa_1}{d\rho} + \kappa_2 \quad (4.86)$$

Nach Gl. 4.85 besteht die lokale freie Energiedichte im inhomogenen System aus zwei Anteilen. Der erste Anteil $f_0(\rho)$ entspricht der freien Energiedichte, welche ein homogenes System mit der lokalen Dichte ρ hätte. Der zweite Beitrag beschreibt den Anteil des lokalen Dichtegradienten. Für die Oberflächenspannung σ gilt:

$$\sigma = \frac{F^{inh}}{A} \quad (4.87)$$

Einsetzen von Gl. 4.85 in Gl. 4.87 liefert unter Berücksichtigung, dass sich bei planaren Oberflächen die Dichte nur entlang einer Koordinate ändert:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f_0(\rho(z)) + \kappa \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 \right) dz \quad (4.88)$$

Da sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, entspricht die freie Energie der Grenzschicht einem Minimum bezüglich des Dichteprofiles $\rho(z)$. Funktionalminimierung durch Anwendung der Euler-Lagrange Gleichung auf das Integral der rechten Seite in Gl. 4.88 liefert die Differentialgleichung deren Lösung dem Dichteprofil entspricht, das die freie Energie der Grenzschicht minimiert:

$$\begin{aligned} f_0(\rho(z)) + \kappa \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 - \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right) \left(2\kappa \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right) \right) \\ = f_0(\rho(z)) - \kappa \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.89)$$

Umstellen von Gl. 4.89 liefert:

$$f_0(\rho) = \kappa \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 \quad (4.90)$$

Gl. 4.90 ermöglicht die Elimination des Dichtegradienten in Gl. 4.88. Des Weiteren kann Gl. 4.90 umgeformt werden, um das Integral in Gl. 4.88 vom Orts- in den Dichteraum zu transformieren. Danach folgt für die Oberflächenspannung der finale Ausdruck:

$$\sigma = 2 \int_{\rho^V}^{\rho^L} \sqrt{\kappa f_0(\rho)} d\rho \quad (4.91)$$

4.6 Grenzflächeneigenschaften kritischer Gasblasen

Kristallisation aus einer unterkühlten Flüssigkeit, die Bildung von Tropfen aus einer unterkühlten Dampfphase oder die Bildung von Gasblasen aus einer überhitzten

Flüssigkeit sind Beispiele für die Entstehung einer neuen Phase. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier ist die Bildung einer neuen Phase aus einer Mutterphase die Reaktion auf einen äußeren Zwang, welcher durch den metastabilen Zustand der Mutterphase gegeben ist. Dem Namen entsprechend werden bei der Keimbildung mikroskopische Cluster (Keime) der neuen Phase gebildet. Passiert dies in einem Reinstoff, bezeichnet man den Prozess als homogene Keimbildung [97]. Verunreinigungen, Gase, oder nicht perfekt benetzte Stellen an Gefäßwänden können die Bildung der Cluster vereinfachen wobei der Prozess dann als heterogene Keimbildung bezeichnet wird [97]. Im Falle der homogenen Keimbildung ist die Bildung von Keimen Ursache von Fluktuationen in der Flüssigkeit. Für den Fall einer Gasphase, welche sich aus einer überhitzten reinen Flüssigkeit bildet, entsprechen die Cluster mikroskopischen Gasblasen. Die Bildung dieser Gasblasen ist ein stochastischer Prozess. Bilden sich Gasblasen einer kritischen Größe, können diese zu makroskopischen Gasblasen anwachsen. Gl. 4.92 zeigt die zentrale Gleichung der homogenen Keimbildungstheorie, deren Ziel die Bestimmung der Keimbildungsrate J ist [97].

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}} \quad (4.92)$$

Die Keimbildungsrate J ist das Produkt aus einem kinetischen Faktor J_0 und einem thermodynamischen Faktor $e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}}$ und gibt an, wie viele Keime pro Zeit und Volumen entstehen. In Gl. 4.92 entspricht k_B der Boltzmann Konstante. Der kinetische Vorfaktor J_0 ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich. Die Bildung neuer Keime ist ein aktivierter Prozess und erfordert die Keimbildungsenergie ΔW , wobei diese vom Zustand der Mutterphase abhängig ist. Mit der klassischen (CNT) und der nicht-klassischen Keimbildungstheorie (NCNT) können zwei Ansätze zur Berechnung von ΔW unterschieden werden [97]. Bei der CNT werden zwei wesentliche Vereinfachungen getroffen [98], wodurch die Keimbildungsenergie nicht im gesamten metastabilen Bereich korrekt berechnet werden kann.

- 1) Kapillaritätsannahme: Die Dicke der Grenzschicht der Gasblase wird als unendlich dünn angenommen und die Abhängigkeit der Blaseigenschaften von der Krümmung der Oberfläche wird vernachlässigt.
- 2) Dichte und Druck im inneren der Gasblase entsprechen denen der bulk Gasphase im Gleichgewicht.

Die in Kapitel 4.5 vorgestellte Dichte Gradienten Theorie (DGT) ermöglicht eine Auflösung der Grenzschicht wodurch sowohl die Krümmung der Gasblase, als auch eine Abweichung der Eigenschaften der Gasphase von denen der bulk Gasphase berücksichtigt werden kann. Langenbach et al. [99] haben diesen Ansatz erfolgreich verwendet um die Blasenbildung in reinem Kohlenstoffdioxid zu berechnen. Die folgende Herleitung folgt im wesentlichen der von Langenbach et al. [99].

Im Rahmen der Keimbildungstheorie erfolgt die Berechnung von ΔW im großkanonischen Ensemble (μ, T, V) [97, 100]. Dabei wird angenommen, dass die durch die Blasenbildung induzierten Änderungen am Zustand der Mutterphase vernachlässigbar sind. ΔW kann dann über die Differenz des großen thermodynamischen Potentials zweier Systeme, von denen eins eine Gasblase enthält, berechnet werden. Abbildung 4.4 zeigt eine schematische Darstellung der beiden offenen Systeme *I* und *II*.

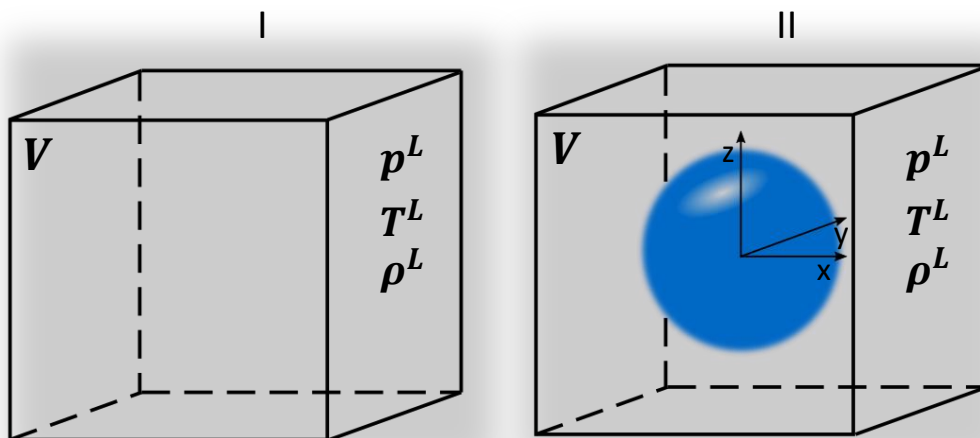


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung der Berechnung der Bildungsenergie kritischer Gasblasen an Hand der zwei offenen Systeme *I* und *II* von denen Letzteres eine Gasblase enthält.

Beide Systeme haben das gleiche Volumen V . System *I* enthält eine homogene metastabile Flüssigkeit mit den Zustandsgrößen p^L, ρ^L, T^L . In System *II* befindet sich neben metastabiler Flüssigkeit vom gleichen Zustand wie in *I* eine Gasblase mit dem

Dichteprofil $\rho(r)$. Die reversibel, isotherm, isochore Arbeit zur Bildung der Gasblase entspricht der Differenz des großen thermodynamischen Potentials der beiden Systeme:

$$\Delta W = \Delta \Omega = \Omega_{II} - \Omega_I \quad (4.93)$$

Per Definition entspricht die kritische Gasblase derjenigen Gasblase, welche das gleiche chemische Potential wie die metastabile Flüssigphase besitzt [97]. Im Folgenden werden alle Größen, die der kritischen Gasblase zugeordnet werden können, mit einem * versehen. Da im Rahmen der Keimbildungstheorie keine, durch die mikroskopischen Gasblasen hervorgerufenen Veränderungen am Zustand der metastabilen Flüssigkeit berücksichtigt werden, lösen sich Keime mit einem Radius $R < R^*$ auf, während Keime mit einem Radius $R > R^*$ ungehemmt wachsen, wodurch die kritische Gasblase die zu überwindende Barriere, $\Delta \Omega(\rho^*(r))$, darstellt. Unter Verwendung allgemeiner thermodynamischer Beziehungen und dem Ausdruck der DGT für die freie Energie eines inhomogenen System, Gl. 4.85, ergibt sich für die Bildungsenergie einer Gasblase:

$$\begin{aligned} \Delta \Omega &= \Omega_{II} - \Omega_I = F_{II} - \mu N + pV \\ &= \int_V (f_0(\rho) + \kappa(\nabla \rho)^2) dV - \rho V \mu + pV \\ &= \int_V (f_0(\rho) - \rho \mu + p + \kappa(\nabla \rho)^2) dV \end{aligned} \quad (4.94)$$

Verwendung sphärischer Koordinaten liefert in Gl. 4.94:

$$\Delta \Omega(T)[\rho(r)] = 4\pi \int_0^\infty \left(\Delta \omega_0(T, \rho(r)) + \kappa \left(\frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right) r^2 dr \quad (4.95)$$

Das Dichteprofil $\rho^*(r)$ der kritischen Gasblase ergibt sich aus der Funktionalminimierung von $\Delta \Omega(T)[\rho(r)]$ nach $\rho(r)$. Hierbei wird angenommen, dass das chemische Potential der Gasblase dem der Mutterphase entspricht. Oxtoby und Evans [101] und Yang [102] zeigen, dass das Dichteprofil der kritischen Gasblase einem Sattelpunkt des großen thermodynamischen Potentials entspricht. Während die Minimierung im Gleichgewicht (VLE) zu einem globalen Minimum führt, führt die Minimierung im

metastabilen Bereich zu einem lokalen Minimum. Die Euler-Lagrange Gleichung lautet:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial L}{\partial \rho(r)'} \right) - \frac{\partial L}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (4.96)$$

Anwendung auf den Integranden in Gl. 4.95 liefert die Differentialgleichung, deren Lösung dem Dichteprofil $\rho^*(r)$ der kritischen Gasblase entspricht:

$$\frac{d^2 \rho}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho}{dr} = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \Delta \omega_0}{\partial \rho} \right)_T \quad (4.97)$$

Im Gegensatz zu Gl. 4.89 lässt sich Gl. 4.97 nicht vom Ortsraum in den Dichteraum transformieren und muss mit den Randbedingungen $\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_{r=0} = 0$ und $\rho(r \rightarrow \infty = \rho^L)$ numerisch integriert werden. Ist das Dichteprofil gefunden, können die Grenzflächeneigenschaften der Gasblase berechnet werden. Die Berechnung der Keimbildungsenergie $\Delta\Omega^* = \Delta\Omega[\rho^*(r)]$ erfolgt über Gl. 4.95, wobei sich nach Hrubý et al. [103] der Gradient der Dichte eliminieren lässt, wonach sich der folgende Ausdruck ergibt:

$$\Delta\Omega^* = -8\pi \int_0^\infty \Delta\omega_0(T, \rho^*(r)) r^2 dr \quad (4.98)$$

Analog zu der Berechnung planarer Grenzflächeneigenschaften kann die Oberflächenspannung über das große thermodynamische Potential berechnet werden. Für planare Oberflächen spielt dabei die Position der Gibbs'schen Trennfläche keine Rolle, da die Oberfläche A unabhängig von deren Position ist. Ein wesentlicher Unterschied bei der Berechnung von Oberflächenspannungen sphärischer Geometrien ist, dass die Oberfläche eine Funktion des Radius ist und damit von der Position der Trennfläche abhängig ist, was das Festlegen der Position der Grenzschicht zu einer Notwendigkeit macht [104]. Es lassen sich zwei charakteristische Radii der kritischen Gasblasen identifizieren. R_s^* (englisch: radius of tension), welcher dem Radius der Laplace Gleichung entspricht und der equimolare Radius R_e^* . In dieser Arbeit wird die Blasenbildung durch den Radius R_s^* charakterisiert. Es gilt:

$$R_s^* = \left(\frac{3}{2\pi} \frac{\Delta\Omega^*}{\Delta p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.99)$$

mit

$$\Delta p = p_{bub} - p^L = p(T, \rho^*(r = 0)) - p(T, \rho^*(r \rightarrow \infty)) \quad (4.100)$$

4.6.1 Berechnung ultraschallinduzierter kritischer Gasblasen

Die Bildung von Gasblasen durch eine Ultraschallwelle ist, ebenso wie deren darauffolgende Interaktion mit dieser, Teil des akustischen Kavitationsprozesses. Die Ultraschallwelle entspricht einer Druckwelle mit einer Amplitude p_S und einer Frequenz f_{US} , welche in der Flüssigkeit für lokale Druckschwankungen sorgt. Das Auftreten akustischer Kavitation in einer Flüssigkeit in Form makroskopischer Gasblasen ist induziert durch die Bildung mikroskopischer Gasblasen. Im Folgenden soll mit der Entwicklung eines neuen Ansatzes zur Berechnung der ultraschallinduzierten Blasenbildung in einem Reinstoff begonnen werden. Dabei wird angenommen, dass die mikroskopischen Gasblasen, kritischen Gasblasen im Rahmen der Keimbildungstheorie entsprechen. Der Ansatz verbindet die lineare Wellengleichung (Gl. 4.77) aus Kapitel 4.4.1, mit der Berechnung kritischer Gasblasen aus Kapitel 4.6. Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Größe und Keimbildungsenergie der kritischen Gasblasen orientiert sich an der von Langenbach et al. [99]. Während Langenbach et al. [99] die isotherme Blasenbildung untersuchen, ist die Zustandsänderung hier durch die Ultraschallwelle induziert und somit, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, adiabat.

Eigenschaften wie Radius und Keimbildungsenergie sind abhängig vom Zustand der Flüssigkeit (p^L, ρ^L, T^L) aus welcher die Gasblasen gebildet werden. Die Berechnung kritischer Gasblasen, welche durch eine Ultraschallwelle gebildet werden, erfordert die Berechnung des Ultraschallpfads welcher die thermodynamischen Zustände verbindet, die durch den Ultraschall in der Flüssigkeit induziert werden. Unter der Annahme, dass die Blasenbildung schneller verläuft als die Ausbreitung der Ultraschallwelle, können die Eigenschaften kritischer Gasblasen in Abhängigkeit von Ort und Zeit berechnet werden. Abbildung 4.5 zeigt schematisch das Vorgehen bei der Berechnung. In der Flüssigkeit wird lokal, an der Position x zum Zeitpunkt t ein Volumen $V(t, x)$ definiert. Für die Größe des Volumens gelten zwei Annahmen.

- 1) Das Volumen ist klein genug, sodass die Annahme einer homogenen Flüssigkeit getroffen werden kann
- 2) Das Volumen ist groß genug, sodass sich im Volumen genau eine Gasblase bilden kann, ohne dabei signifikante Änderungen am Zustand der Flüssigkeit hervorzurufen

Je nach Ort und Zeit befindet sich im Volumen dann eine homogene, metastabile Flüssigkeit mit den Zustandsgrößen p^L, ρ^L, T^L . Bildet sich in der Flüssigkeit eine Gasblase, so besitzt das System ein örtliches Dichteprofil, welches zwischen der Dichte der Gasblase im Zentrum und Dichte der Flüssigphase, variiert.

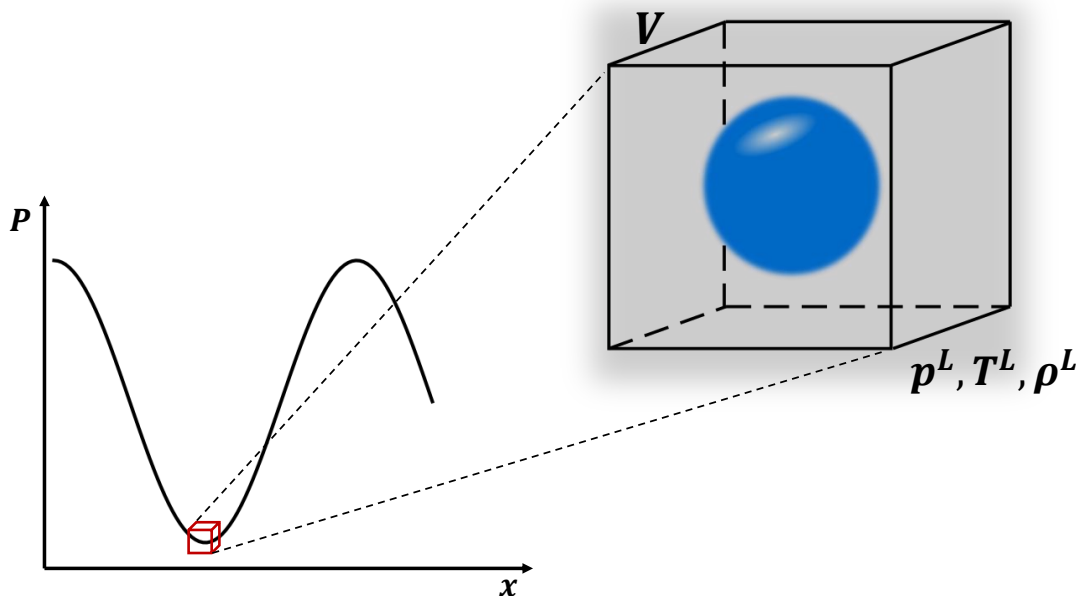


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Berechnung der Bildung kritischer Gasblasen aus einer mit Ultraschall beschallten Flüssigkeit. p entspricht dem Druck, x der Ortskoordinate. V ist das Volumen des örtlich definierten Systems und p^L, T^L, ρ^L entspricht dem Zustand der Mutterphase.

Das Dichteprofil der kritischen Gasblasen kann durch die Kombination aus DGT und SL-EOS durch lokale Minimierung von Gl. 4.95 berechnet werden. Der dafür notwendige Gradientenparameter entspricht dem Gradientenparameter der planaren DGT welcher sich aus der Anpassung an experimentelle Daten planarer Oberflächenspannungen ergibt. Nach der Bestimmung des kritischen Dichteprofiles können

Radius und Keimbildungsenergie der kritischen Gasblasen nach Gl. 4.99 und Gl. 4.98 berechnet werden. Im Folgenden soll das numerische Verfahren beschrieben werden, welches für die Bestimmung des kritischen Dichteprofiles $\rho^*(r)$ verwendet wird und im wesentlichen dem Vorgehen von Langenbach et al. [99] entspricht.

Numerik

Die Funktionalminimierung der Bildungsenergie $\Delta\Omega(T)[\rho(r)]$ bezüglich des Dichteprofiles $\rho(r)$ führt wie in Kapitel 4.6 beschrieben, zu einer Differentialgleichung (DGL) (Gl. 4.97) auf einem halb offenen Intervall, deren Lösung dem Dichteprofil der kritischen Gasblase entspricht. Die für die Lösung der DGL notwendigen Randbedingungen lauten:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = \rho^L \quad (4.101)$$

$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_{r=0} = 0 \quad (4.102)$$

$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.103)$$

Da die Dichte im Zentrum der Gasblase $\rho_{bub} = \rho(r = 0)$ nicht bekannt ist, erfolgt die Berechnung des kritischen Dichteprofiles mit der shooting Methode [105]. Dazu wird $\rho(r = 0)$ in erster Instanz geraten und die DGL (Gl. 4.97) durch Diskretisierung mit dem Euler Verfahren gelöst. Für die Dichte ρ_{i+1} gilt für $i > 1$:

$$\rho_{i+1} = \frac{1}{r_i + h} \left[(h - r_i) \rho_{i-1} + 2r_i \rho_i + r_i h^2 \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \Delta\omega_0}{\partial \rho} \right)_T (\rho_i, T) \right] \quad (4.104)$$

Für $i = 1$ in Gl. 4.104 wird der Wert ρ_1 benötigt. ρ_1 kann durch Diskretisierung von Gl. 4.102 und Einsetzen in Gl. 4.104 berechnet werden:

$$\rho_1 = \rho(r = 0) + \frac{h^2}{2\kappa} \left(\frac{\partial \Delta\omega_0}{\partial \rho} \right)_T (\rho(r = 0), T) \quad (4.105)$$

Die Schrittweite beträgt $h = 0,05 \text{ nm}$. In Abhängigkeit der geratenen Dichte $\rho(r = 0)$ können für die Lösung des Dichteprofiles drei Fälle unterschieden werden:

$$\rho(r = 0) < \rho_{bub} : \rho(r \rightarrow \infty) > \rho^L \quad (4.106)$$

$$\rho(r = 0) > \rho_{bub} : \rho(r \rightarrow \infty) < \rho^L \quad (4.107)$$

$$\rho(r = 0) = \rho_{bub} : \rho(r \rightarrow \infty) = \rho^L \quad (4.108)$$

Der letzte Fall, Gl. 4.108, entspricht der gesuchten nicht-trivialen Lösung $\rho^*(r)$ in welchem die Dichte asymptotisch von der Dichte der Gasblase ρ_{bub} in die Dichte der Flüssigphase übergeht. Im Falle der Gl. 4.106 und Gl. 4.107 war die geratene Dichte $\rho(r = 0)$ falsch. Deshalb wird die DGL 4.97 erneut gelöst, aber mit einer anderen geratenen Dichte $\rho(r = 0)$. Die Bestimmung der gesuchten Dichte $\rho(r = 0) = \rho_{bub}$ erfolgt mit der Bisektion solange, bis die Gl. 4.108 erfüllt ist. Sukzessives verkleinern des Dichteintervalls führt nach Iteration auf die Gasdichte ρ_{bub} , deren Dichteprofil dem folgenden Residuum entspricht:

$$\frac{\rho_n - \rho^L}{\rho_{bub}} < 0,001 \frac{\rho^L - \rho_{bub}}{\rho^L} \quad (4.109)$$

Das Residuum für die numerische Lösung der DGL (Gl. 4.104) lautet:

$$\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\rho^L - \rho_{bub}} < 1e^{-6} \quad (4.110)$$

Nähert sich der metastabile Zustand der Binodalen (stabiler Zustand), wird die Lösung der DGL 4.97 immer steifer, was dazu führt, dass die Schrittweite bei der Bisektion nur sehr klein gewählt werden kann.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Phasengleichgewichte und Oberflächenspannungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind systematische Untersuchungen zum ultraschallinduzierten Polymerabbau in den zuvor noch nicht untersuchten ternären Systemen aus Polystyrol, Cyclohexan und Stickstoff bzw. Kohlenstoffdioxid durchgeführt worden. In der Literatur [45, 106] durchgeführte Arbeiten zum Abbau von Polystyrol in Toluol unter verschiedenen Gasatmosphären bestätigen den starken Einfluss des Gases auf den Polymerabbau, welcher auch auf die Gaslöslichkeit zurückzuführen ist. Die Bildung von Gasblasen in einer Flüssigkeit hängt von der Oberflächenspannung zwischen Gas- und Flüssigphase ab, welche im Wesentlichen angibt, wie viel Energie aufgewendet werden muss um neue Oberfläche zu bilden. Da die Polymerkonzentrationen, der in dieser Arbeit untersuchten Systeme, gering sind, werden die Oberflächenspannungen der ternären Systeme durch die der binären Gas-Lösemittel Systeme angenähert. Kenntnis der Phasengleichgewichte und Oberflächenspannungen der untersuchten Systeme sind wichtig für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse sowie für potentielle Modelle zur Beschreibung des Kavitationsprozesses.

5.1.1 Reinstoffe

Die in Kapitel 4.5 vorgestellte Dichtegradiententheorie (DGT) liefert einen Ausdruck (Gl. 4.85) für die freie Energie inhomogener Systeme, zu denen auch Oberflächen gehören. Die Oberfläche stellt dabei einen mikroskopischen Bereich zwischen der bulk Flüssigphase und der bulk Gasphase dar, in dem Zustandsgrößen Gradienten aufweisen. Nach Gl. 4.85 setzt sich die freie Energie eines inhomogenen Systems aus einem

lokalen und einem Gradientenbeitrag zusammen. Ersterer erfordert die Verwendung einer Zustandsgleichung oder eines G^E -Modells zur Berechnung der lokalen freien Energie im gesamten inhomogenen Gebiet zwischen den beiden bulk Phasen. Für reine Stoffe ändert sich an der eindimensional angenommenen Oberfläche die Dichte, was die Verwendung einer Zustandsgleichung erforderlich macht. Als Zustandsgleichung wird hier die Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe (SL-EOS) [79–82] verwendet, die zur Beschreibung eines Reinstoffes drei charakteristische Parameter, T^* , p^* und ρ^* , erfordert. Die Werte der Parameter, für die hier untersuchten Stoffe, sind der Literatur [82, 107, 108] entnommen und in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Stoff	T^*/K	$\rho^*/\frac{kg}{m^3}$	p^*/MPa
Polystyrol (<i>PS</i>) [82]	735	1105	353
Cyclohexan (<i>CH</i>) [82]	497	902	383
Stickstoff (N_2) [107]	134	901,8	169,8
Kohlenstoffdioxid (CO_2) [108]	305	1510	574,5

Tabelle 5.1 Die aus der Literatur [82, 107, 108] entnommenen Reinstoffparameter der Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung T^*, ρ^*, p^* für die in dieser Arbeit relevanten Stoffe.

	Cyclohexan (<i>CH</i>)	Stickstoff (N_2)	Kohlenstoffdioxid (CO_2)
$\kappa_i \cdot 10^{-19} / \frac{Jm^5}{mol^2}$	3,2 [109]	0,1496 [110]	0,2434 [111]

Tabelle 5.2 Gradientenparameter, κ_i , der DGT für die in dieser Arbeit relevanten Stoffe. Ermittelt durch die Anpassung an experimentelle Daten [109–111] planarer Oberflächenspannungen in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 5.1 zeigt die Oberflächenspannungen im Gleichgewicht von reinem Cyclohexan (*CH*), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2) im Vergleich mit experimen-

tellen Daten aus der Literatur [109–111]. Um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Messwerten und den modellierten Oberflächenspannungen zu erhalten, wird der planare Gradientenparameter κ_i durch Anpassung an experimentelle Messwerte [109–111] unterschiedlicher Temperatur ermittelt. Dabei ergeben sich die Gradientenparameter welche in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind.

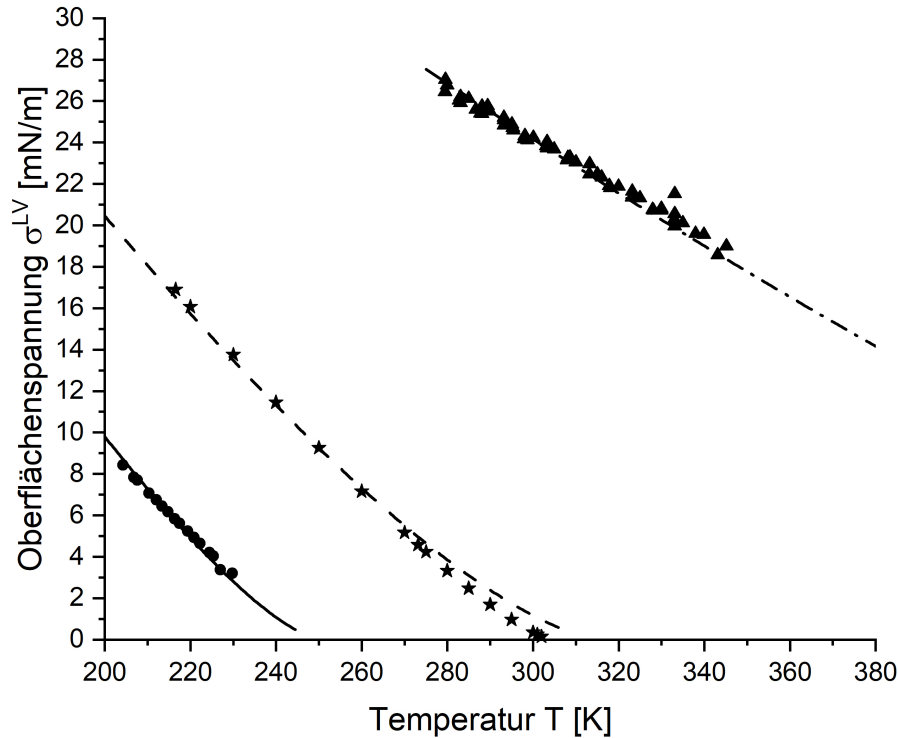


Abbildung 5.1 Vergleich der mittels DGT und SL-EOS berechneten Oberflächenspannung (Linien) von Cyclohexan, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff mit experimentellen Daten aus der Literatur (Symbole). Kreise [110] und durchgezogene Linie: Stickstoff; Sterne [111] und gestrichelte Linie: Kohlenstoffdioxid; Dreiecke [109] und strichpunkt Linie: Cyclohexan. Zur besseren Darstellung sind die Werte für Stickstoff um $\Delta T = +125\text{K}$ verschoben. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Für Kohlenstoffdioxid ist eine leichte, systematische Abweichung in der Nähe des kritischen Punktes zu beobachten, welche auf eine unzureichende Beschreibung des kritischen Punktes durch die SL-EOS zurückzuführen ist. In der Literatur [112, 113] wurde die Kombination aus Zustandsgleichung und DGT, zur Berechnung der pla-

naren Oberflächenspannungen von Cyclohexan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, bereits verwendet. Für den Gradientenparameter von Kohlenstoffdioxid und Stickstoff finden Stephan, Fleckenstein und Hasse [113], unter Verwendung der PCP-SAFT [84, 114] Zustandsgleichung, einen Wert von $\kappa_{CO_2} = 2,4197 \cdot 10^{-20} \frac{Jm^5}{mol^2}$ und $\kappa_{N_2} = 1,167 \cdot 10^{-20} \frac{Jm^5}{mol^2}$. Stephan et al. [112] finden mit der PC-SAFT [83] Zustandsgleichung für die Werte der Gradientenparameter von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid $\kappa_{CH} = 34,07 \cdot 10^{-20} \frac{Jm^5}{mol^2}$ und $\kappa_{CO_2} = 2,327 \cdot 10^{-20} \frac{Jm^5}{mol^2}$. Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten der Gradientenparameter in Tabelle 5.2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, wobei die leichten Abweichungen auf die Verwendung unterschiedlicher Zustandsgleichungen zurückzuführen sind.

5.1.2 Binäre Systeme

Grundlage für die Berechnung der binären Oberflächenspannungen ist die Berechnung der bulk Flüssigphase und der bulk Gasphase, die durch das binäre Dampf-Flüssig Gleichgewicht (VLE) gegeben sind. Für die SL-EOS ist dafür neben den bereits verwendeten Reinstoffparametern ein temperaturabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter ζ_{ij} , welcher durch Gl. 4.27 definiert ist, erforderlich. Dieser wird durch eine lineare Temperaturfunktion beschrieben

$$\zeta_{ij} = a_{ij}T + b_{ij} \quad (5.1)$$

und erfordert eine Anpassung an experimentelle Messdaten des binären Phasengleichgewichts. Die Berechnung der binären Oberflächenspannungen mit der DGT erfordert keinen zusätzlichen Parameter, da der Gradientenparameter der Mischung κ_{ij} über eine geometrische Mischungsregel aus den Gradientenparametern der Reinstoffe bestimmt wird. Tabelle 5.3 zeigt die Parameter a_{ij} und b_{ij} des binären Wechselwirkungsparameters für die in dieser Arbeit relevanten Stoffsysteme.

	$PS+CH$ [115]	$PS+CO_2$ [115]	$PS+N_2$ [115]	$CH+CO_2$ [116, 117]	$CH+N_2$ [118]
a_{ij}	$0,135e^{-4}$	$1,393e^{-4}$	$18,15e^{-4}$	$1,687e^{-4}$	$4,74e^{-4}$
b_{ij}	0,9736	0,9189	0,2957	0,8983	0,8373

Tabelle 5.3 Parameter der Temperaturfunktion des binären Wechselwirkungsparameters der SL-EOS, Gl. 5.1, für die in dieser Arbeit relevanten Stoffsysteme. Die Werte wurden durch Anpassung an experimentelle Messdaten der Gaslöslichkeit aus der Literatur [115–118] bestimmt.

5.1.2.1 Cyclohexan + Kohlenstoffdioxid

In Abbildung 5.2 ist das berechnete VLE von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid im Vergleich mit experimentellen Messwerten aus der Literatur [116–118] für fünf verschiedene Temperaturen dargestellt. Alle hier gezeigten Temperaturen sind höher als die kritische Temperatur von reinem Kohlenstoffdioxid, weswegen die Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Gasphase stets kleiner als 1 ist. Die Übereinstimmung der modellierten VLEs mit den Messdaten aus der Literatur [115–118] ist für alle hier dargestellten Temperaturen sehr gut, wobei die größten Abweichungen im Bereich hoher Drücke zu beobachten sind. In der Literatur werden zur Modellierung des VLE von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid von Krenz, Laursen und Heidemann [119] ein modifizierter Ansatz der SL-EOS mit je einem zusätzlichen Reinstoffparameter und einem konstanten binären Wechselwirkungsparameter verwendet. Die Autoren [119] finden eine relative Abweichung von 11,16% zwischen den experimentellen und modellierten Daten des binären VLE von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid, während die relative Abweichung in dieser Arbeit 6,3% beträgt. Die geringere relative Abweichung in dieser Arbeit ist auf die Verwendung einer linearen Temperaturfunktion zurückzuführen, durch die ein zusätzlicher Parameter an die binären VLE Daten angepasst wird. Williams et al. [120] verwenden zur Modellierung volumetrischer Eigenschaften und Löslichkeitsparameter unterschiedlicher Mischungen aus Kohlenstoffdioxid und Cyclohexan mit der SL-EOS eine temperatur- und kon-

zentrationsabhängige Funktion für den binären Wechselwirkungsparameter, welcher die Anpassung von vier Parametern erfordert. Ein direkter Vergleich der Werte der in dieser Arbeit ermittelten Parametern mit denen aus der Literatur [119, 120] ist auf Grund der unterschiedlichen Ansätze nicht möglich.

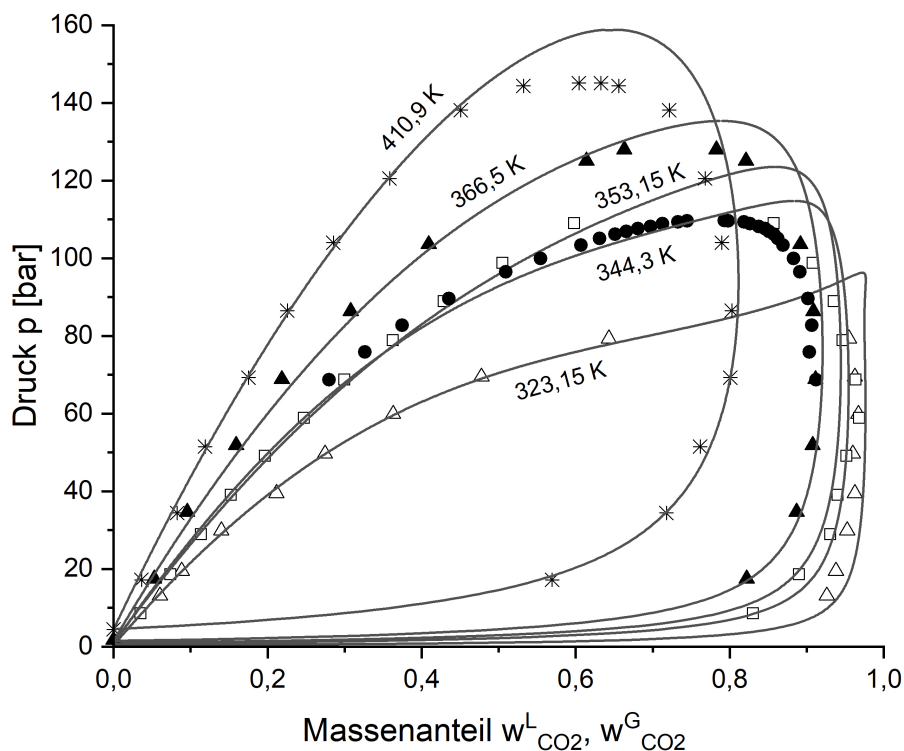


Abbildung 5.2 Vergleich der experimentellen Messdaten mit dem durch die SL-EOS modellierten binären VLE von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Temperaturen. Leere Dreiecke [116]: $T = 323,15\text{K}$; schwarze Kreise [117]: $T = 344,3\text{K}$; leere Quadrate [116]: $T = 353,15$; schwarze Dreiecke [118]: $T = 366,5\text{K}$; Sterne [118]: $T = 410,9\text{K}$; Durchgezogene Linien: SL-EOS mit den Parametern aus Tabelle 5.1 und 5.3.

Abbildung 5.3 zeigt die mit der Kombination aus DGT und SL-EOS berechneten binären Oberflächenspannungen im Gleichgewicht von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu experimentellen Messwerten aus der Literatur [112]. Diese wurden prädiktiv aus den Gradientenparametern der Reinstoffe unter Verwendung der geometrischen Mischungsregel bestimmt. Für alle drei Temperaturen kann eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Mess-

daten beobachtet werden. Stephan et al. [112] berechnen die Oberflächenspannungen ebenfalls mit einer Kombination aus der PC-SAFT [83] Zustandsgleichung und der DGT. Sowohl die PC-SAFT [83] Zustandsgleichung, als auch die hier verwendete SL-EOS führen in Kombination mit der DGT zu einer sehr guten Übereinstimmung der experimentellen Messdaten mit den modellierten Oberflächenspannungen.

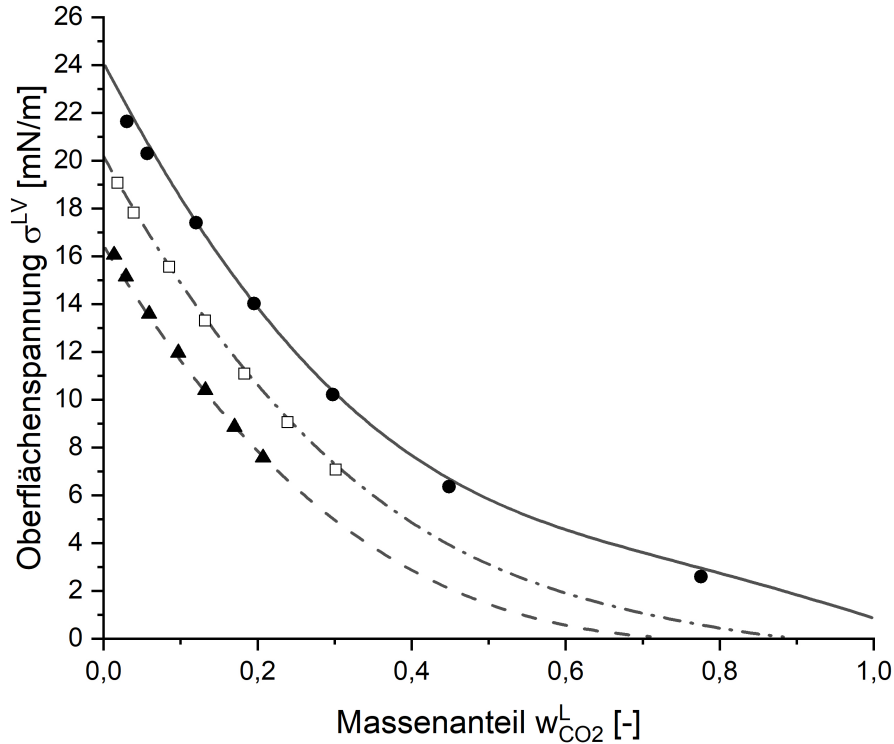


Abbildung 5.3 Vergleich der mit der Kombination aus DGT und SL-EOS berechneten binären Oberflächenspannung von Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid (Linien) mit experimentellen Messdaten aus der Literatur (Symbole). Schwarze Kreise [112] und durchgezogene Linie: $T = 303, 15K$; leere Quadrate [112] und strichpunkt Linie: $T = 333, 15K$; schwarze Dreiecke [112] und gestrichelte Linie: $T = 363, 15$. Die Parameter der SL-EOS sowie die Gradientenparameter κ_i sind in den Tabelle 5.1, 5.2 und 5.3 zusammengefasst.

5.1.2.2 Cyclohexan + Stickstoff

Für das System Cyclohexan und Stickstoff sind in der Literatur wenig experimentelle Messdaten zu finden. Analog zu dem im vorherigen Abschnitt untersuchten System

zeigt Abbildung 5.4 das binäre VLE von Cyclohexan und Stickstoff im Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur [118].

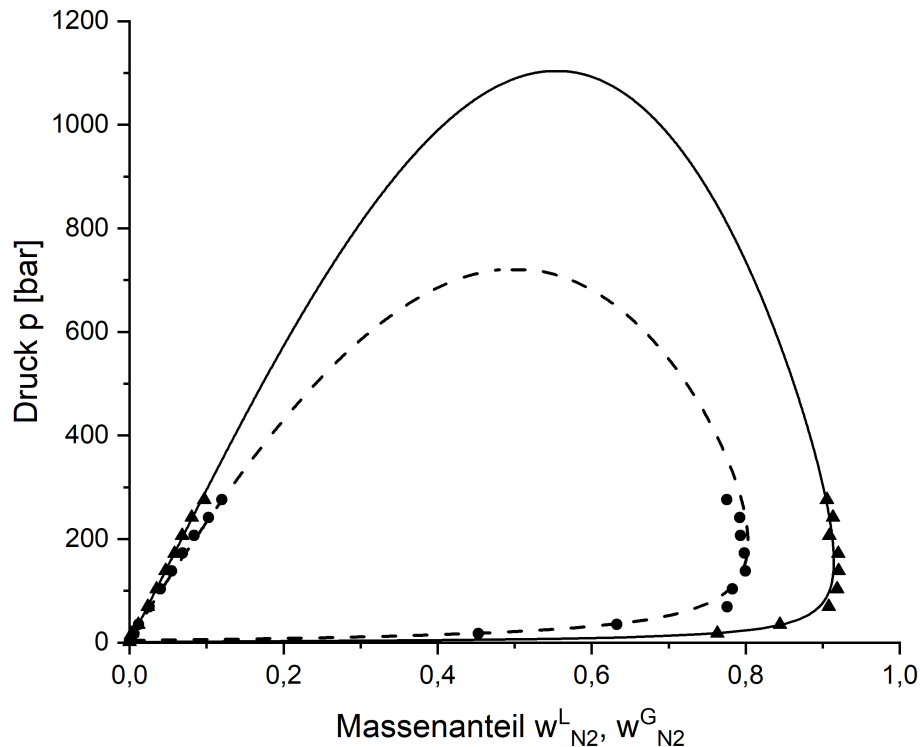


Abbildung 5.4 Vergleich der experimentellen Messdaten mit dem durch die SL-EOS modellierten binären VLE von Cyclohexan und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen. Schwarze Dreiecke [118] und durchgezogene Linie: $T = 366,5\text{K}$; schwarze Kreise [118] und strichpunkt Linie: $T = 410,9\text{K}$. Die verwendeten Parameter der SL-EOS sind in Tabelle 5.1 und 5.3 zusammengefasst.

Die experimentellen Messdaten beschränken sich auf einen Druckbereich bis $p = 300\text{ bar}$, in dem eine sehr gute Übereinstimmung mit den Kurven zu beobachten ist. Eine Beurteilung der Güte des gesamten berechneten VLE ist auf Grund der fehlenden Messwerte bei höheren Drücken nicht möglich. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche (Kapitel 3) finden an einem Betriebspunkt statt, der in dem gut modellierbaren Bereich liegt. Abbildung 5.5 zeigt die, mit der Kombination aus DGT und SL-EOS berechneten, Oberflächenspannungen.

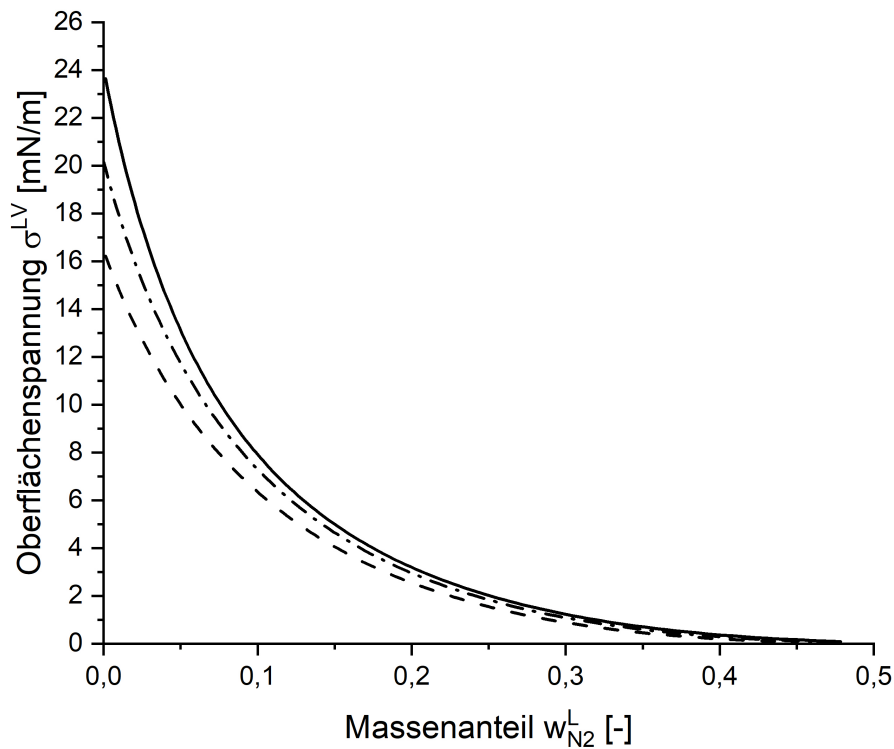


Abbildung 5.5 Binäre Oberflächenspannung von Cyclohexan und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen über dem Anteil an Stickstoff in der Flüssigphase. Durchgezogene Linie: $T = 303,15 K$; Strich-Punkt Linie: $T = 333,15 K$; Gestrichelte Linie: $363,15 K$. Berechnet mit der Kombination aus DGT und SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1, 5.2 und 5.3.

Für die binäre Oberflächenspannung von Cyclohexan und Stickstoff können in der Literatur keine experimentellen Messdaten gefunden werden. Die Oberflächenspannungen wurden für die gleichen Temperaturen berechnet wie in Abbildung 5.3. Ein Vergleich zeigt, dass die Oberflächenspannung im binären System mit Kohlenstoffdioxid in Abbildung 5.3 deutlich stärker von der Temperatur abhängt wie im binären System mit Stickstoff aus Abbildung 5.5.

5.1.3 Ternäre Systeme

Im Folgenden werden die beiden ternären VLE Polystyrol+Cyclohexan+Kohlenstoffdioxid und Polystyrol+Cyclohexan+Stickstoff mit der SL-EOS berechnet. Für die hier untersuchten Systeme konnten in der Literatur keine experimentellen Messdaten gefunden werden. Die Berechnung erfolgt prädiktiv aus den binären Wechselwirkungsparametern der binären Randsysteme aus Tabelle 5.3 und erfordert daher keine Anpassung eines weiteren Parameters. Abbildung 5.6 zeigt die berechnete Flüssigkeitszusammensetzung des ternären VLE Polystyrol+Cyclohexan+Kohlenstoffdioxid. In Abbildung 5.6 sind die zu erwartenden Abhängigkeiten der Gaslöslichkeit von Druck und Temperatur zu erkennen. Eine Erhöhung des Druckes führt zu einem erhöhten Anteil an Gas in der Flüssigkeit, während die Erhöhung der Temperatur zu einer Reduktion der Gaslöslichkeit führt. In gleicher Weise zu Abbildung 5.6 zeigt Abbildung 5.7 das ternäre VLE von Polystyrol+Cyclohexan+Stickstoff bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Analog zu Abbildung 5.6 zeigen auch in Abbildung 5.7 die Kurven unterschiedlicher Farbe den Einfluss des Druckes auf die Gaslöslichkeit, während die drei blauen Kurven den Einfluss der Temperatur zeigen. Der Vergleich der Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid (Abbildung 5.6) mit der Löslichkeit von Stickstoff (Abbildung 5.7) in Polystyrol/Cyclohexan bei vergleichbaren Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur zeigt, dass Kohlenstoffdioxid deutlich besser löslich ist als Stickstoff. Dies ist ebenfalls an Hand der deutlich höheren Drücke zu erkennen, welche notwendig sind um einen vergleichbaren Anteil an Stickstoff zu lösen.

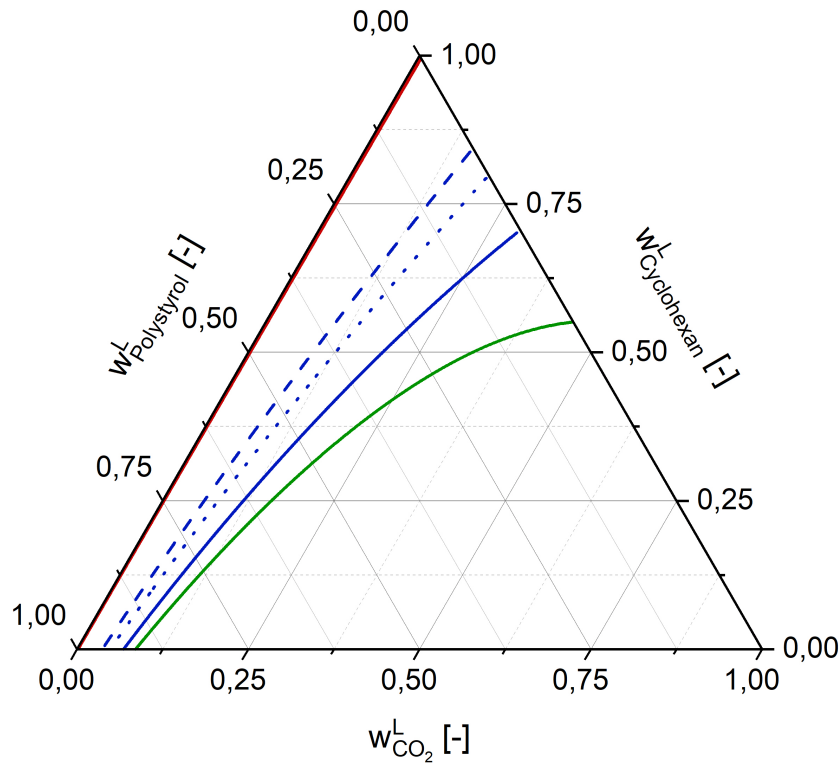


Abbildung 5.6 Mit der SL-EOS berechnetes, ternäres VLE von Polystyrol+Cyclohexan+Kohlenstoffdioxid. Die drei durchgezogenen Linien entsprechen der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei $T = 303,15 \text{ K}$ und einem Druck von: rote Linie: $p = 1 \text{ bar}$; blaue Linie: $p = 40 \text{ bar}$; grüne Linie: $p = 50 \text{ bar}$. Die drei blauen Linien entsprechen der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei konstantem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ und einer Temperatur von: durchgezogene Linie: $T = 303,15 \text{ K}$; gepunktete Linie: $T = 323,15 \text{ K}$; gestrichelte Linie: $T = 343,15 \text{ K}$. Die verwendeten Parameter der SL-EOS sind in Tabelle 5.1 und 5.3 zusammengefasst. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Um qualitativ die Temperaturabhängigkeit dieses Systems mit dem in Abbildung 5.6 vergleichen zu können, zeigen die blauen Kurven in Abbildung 5.7 das VLE bei $p = 500 \text{ bar}$ für die gleichen Temperaturen $T = 303,15 \text{ K}$, $T = 323,15 \text{ K}$ und $T = 343,15 \text{ K}$. Während in Abbildung 5.7 für den Druck der zu erwartende Einfluss steigender Gaslöslichkeit zu beobachten ist, führt eine Erhöhung der Temperatur, anders als in Abbildung 5.6, zu einem erhöhten Anteil an Stickstoff in der Flüssigkeit.

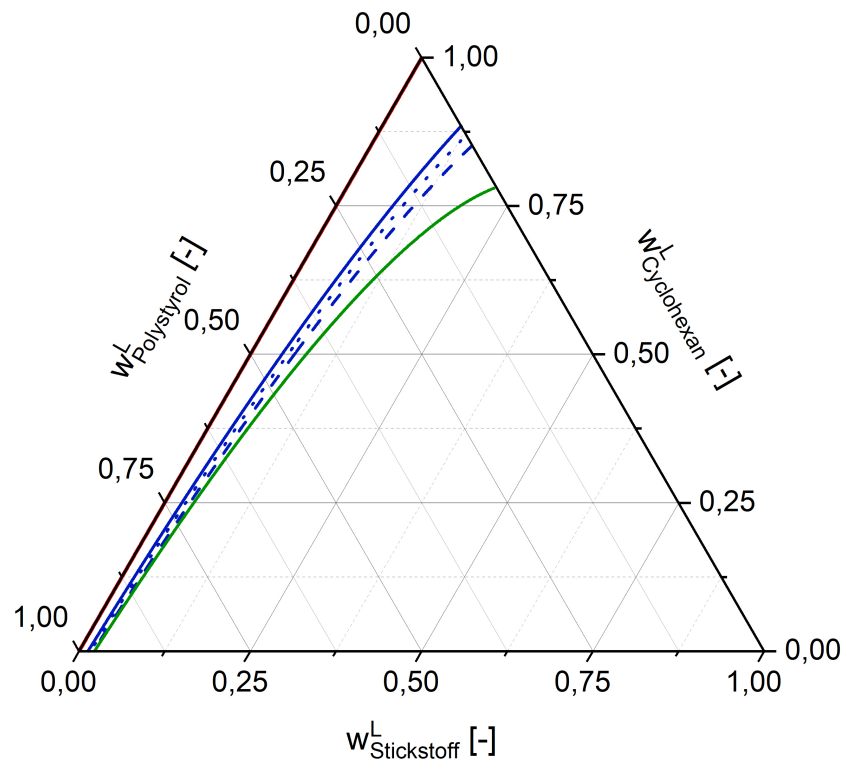


Abbildung 5.7 Mit der SL-EOS berechnetes, ternäres VLE von Polystyrol+Cyclohexan+Stickstoff. Die drei durchgezogenen Linien entsprechen der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei $T = 303,15 \text{ K}$ und einem Druck von: rote Linie: $p = 1 \text{ bar}$; blaue Linie: $p = 500 \text{ bar}$; grüne Linie: $p = 1000 \text{ bar}$. Die drei blauen Linien entsprechen der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei konstantem Druck von $p = 500 \text{ bar}$ und einer Temperatur von: durchgezogene Linie: $T = 303,15 \text{ K}$; gepunktete Linie: $T = 323,15 \text{ K}$; gestrichelte Linie: $T = 343,15 \text{ K}$. Die verwendeten Parameter der SL-EOS sind in Tabelle 5.1 und 5.3 zusammengefasst. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Abbildung 5.8 und 5.9 zeigen die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von Temperatur und Druck für Systembedingungen, die denen der hier durchgeführten Experimente entsprechen. Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss des Drucks bei konstanter Polymerkonzentration von $w_{PS}^L = 2w\%$ und $T = 303,15 \text{ K}$, während Abbildung 5.9 den Einfluss der Temperatur bei gleicher Polymerkonzentration und einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$ zeigt.

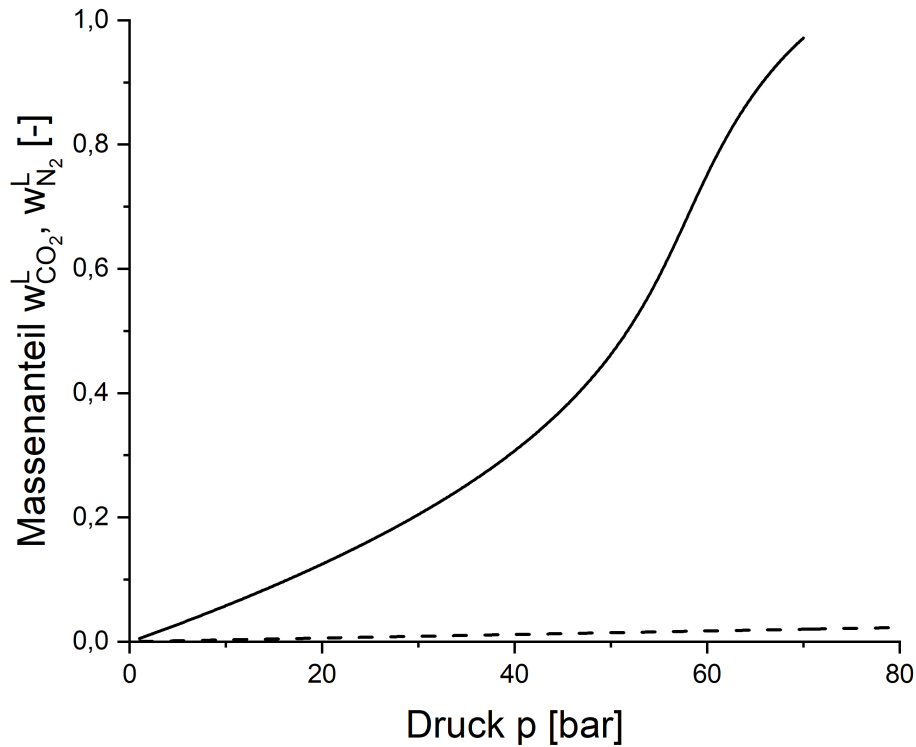


Abbildung 5.8 Einfluss des Drucks auf die Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid bzw. Stickstoff im ternären System aus Polystyrol+Cyclohexan+Gas bei konstanter Polymerkonzentration von $w_P^L = 2w\%$ und einer Temperatur von $T = 303,15\text{K}$. Durchgezogene Linie: Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid; gestrichelte Linie: Gaslöslichkeit von Stickstoff. Die Kurven wurden mit der SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1 und 5.3 berechnet. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Zu erkennen ist, dass Kohlenstoffdioxid in einem Druckbereich bis ca. 70 bar eine deutliche Abhängigkeit vom Druck aufweist, während die Löslichkeit von Stickstoff, wie an Hand von Abbildung 5.8 zu erkennen, nahezu konstant ist. Auch in Abhängigkeit der Temperatur, Abbildung 5.9, zeigt Stickstoff einen deutlich geringeren Einfluss wobei für einen Druck von $p = 1 \text{ bar}$ zu erkennen ist, dass die Löslichkeit beider Gase mit steigender Temperatur abnimmt.

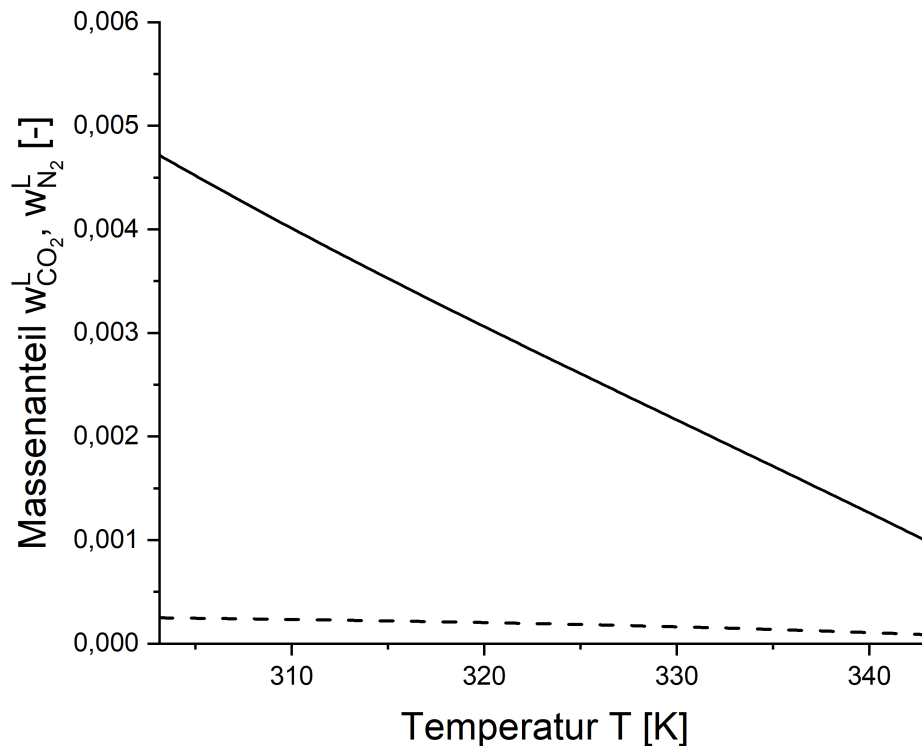


Abbildung 5.9 Einfluss der Temperatur auf die Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid bzw. Stickstoff im ternären System aus Polystyrol+Cyclohexan+Gas bei konstanter Polymerkonzentration von $w_P^I = 2w\%$ und einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$. Durchgezogene Linie: Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid; gestrichelte Linie: Gaslöslichkeit von Stickstoff. Die Kurven wurden mit der SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1 und 5.3 berechnet. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit von Stickstoff in Abbildung 5.9 mit der in Abbildung 5.7 zeigt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Gaslöslichkeit von Stickstoff in einer Lösung aus Polystyrol und Cyclohexan vom Druck abhängt. Während bei niedrigen Drücken ein negativer Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit beobachtet werden kann, nimmt diese bei höheren Drücken mit steigender Temperatur zu. Abbildung 5.10 zeigt die Änderungsrate der Löslichkeit von Stickstoff nach der Temperatur in Abhängigkeit des Drucks für drei verschiedene Ausgangstemperaturen.

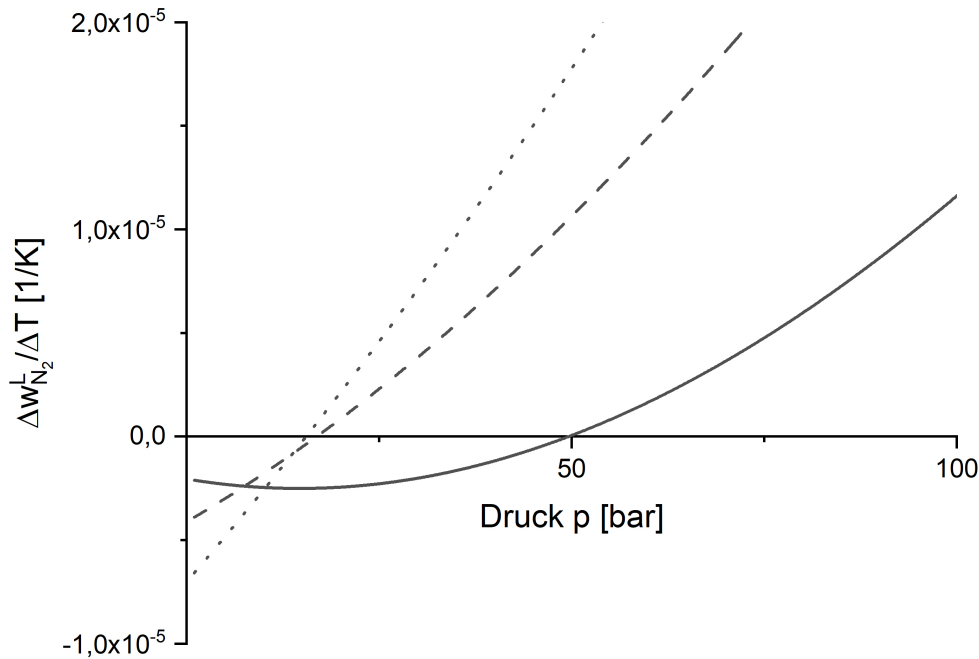


Abbildung 5.10 Einfluss des Drucks auf die Änderungsrate der Löslichkeit von Stickstoff mit der Temperatur $\frac{\Delta w_{N_2}^L}{\Delta T}$ im ternären System mit Polystyrol und Cyclohexan bei konstanter Polymerkonzentration von $w_P^L = 2w\%$ und drei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen. Durchgezogene Linie: $T = 303,15 \text{ K}$; gestrichelte Linie: $T = 323,15 \text{ K}$; gepunktete Linie: $T = 340,15 \text{ K}$. Die Linien wurden mit der SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1 und 5.3 berechnet. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Zur Bestimmung der Änderungsrate wurde das Gleichgewicht bei einer konstanten Polymerkonzentration von $w_P^L = 2w\%$, konstantem Druck und der jeweiligen Ausgangstemperatur bestimmt. Dann wurde die Temperatur um $\Delta T = 1 \text{ K}$ erhöht und die Änderung der Löslichkeit von Stickstoff berechnet. In Abbildung 5.10 ist für geringe Drücke eine negative Änderungsrate zu beobachten was zu den Beobachtungen einer leicht abnehmenden Löslichkeit in Abbildung 5.9 bei konstantem Druck von $p = 1 \text{ bar}$ passt. In Abbildung 5.10 entspricht der Schnittpunkt der Linien mit der x-Achse dem Druck bei welchem sich der Einfluss der Temperatur auf die Gaslöslichkeit umkehrt. Für eine Temperatur von $T = 303,15 \text{ K}$ sinkt die Löslichkeit von Stick-

stoff mit der Temperatur bis zu einem Druck von ca. 50 bar während sie bei höheren Drücken mit steigender Temperatur zunimmt. An Hand von Abbildung 5.10 ist des Weiteren zu beobachten, dass der Druck, bei welchem sich der Einfluss der Temperatur auf die Gaslöslichkeit umkehrt, mit steigender Ausgangstemperatur abnimmt. Analog zu Abbildung 5.10 zeigt Abbildung 5.11 die Änderungsrate der Löslichkeit mit der Temperatur für Kohlenstoffdioxid.

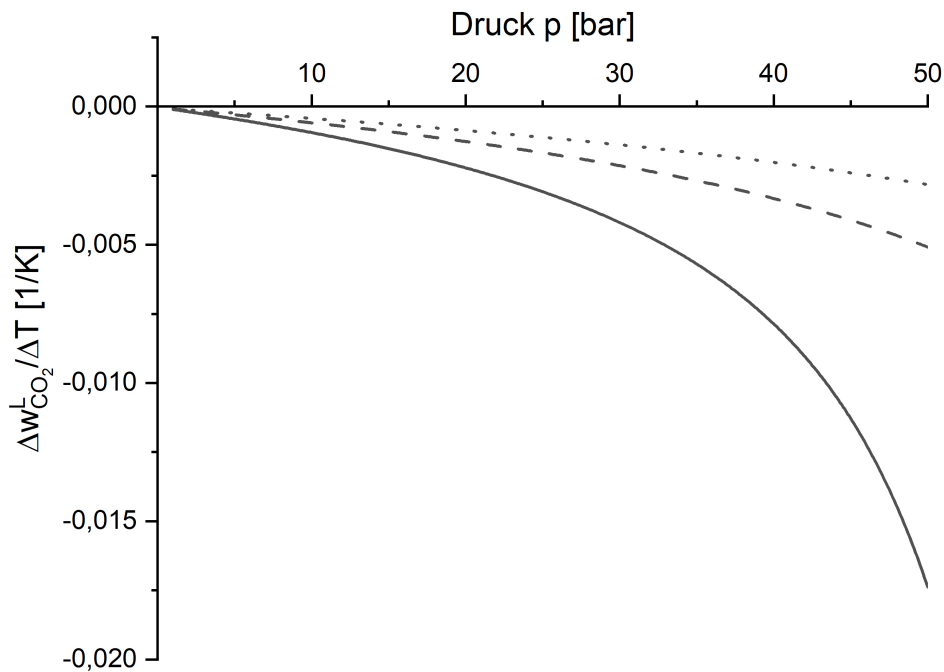


Abbildung 5.11 Einfluss des Drucks auf die Änderungsrate der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid mit der Temperatur $\frac{\Delta w_{CO_2}^L}{\Delta T}$ im ternären System mit Polystyrol und Cyclohexan bei konstanter Polymerkonzentration von $w_P^L = 2w\%$. Durchgezogene Linie: $T = 303,15 \text{ K}$; gestrichelte Linie: $T = 323,15 \text{ K}$; gepunktete Linie: $T = 340,15 \text{ K}$. Die Linien wurden mit der SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1 und 5.3 berechnet. Die Molmasse des Polystyrols ist $M = 70,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

In Abbildung 5.11 ist zu beobachten, dass die Änderungsrate der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid $\frac{\Delta w_{CO_2}^L}{\Delta T}$ für alle untersuchten Ausgangstemperaturen ausschließlich negative Werte annimmt. Dies bestätigt die Beobachtungen aus den Abbildungen 5.6

und 5.9 in denen die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid bei allen untersuchten Drücken mit steigender Temperatur abnimmt. Lüdecke und Lüdecke [121] zeigen, dass Gase mit sehr niedriger Löslichkeit eine positive Änderungsrate der Löslichkeit mit der Temperatur aufweisen können. Dies gilt auch für das System aus Cyclohexan und Stickstoff. Die in dieser Arbeit beobachtete Abhängigkeit der Änderungsrate vom dem Druck ist vermutlich auf den Einfluss von Polystyrol zurückzuführen.

5.2 Modellierung der ultraschallinduzierten Blasenbildung in Cyclohexan

Im folgenden Abschnitt soll der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz zur Modellierung der ultraschallinduzierten Blasenbildung in Reinstoffen, Kapitel 5.2, dazu verwendet werden um die ultraschallinduzierte Blasenbildung in reinem Cyclohexan zu modellieren. Ausgangspunkt ist eine Cyclohexan Feedphase im Gleichgewicht, mit den Zustandsgrößen T_0^L und $p_0^L = p^{LV}(T_0^L)$. Für die Dichte der Flüssigkeit ergibt sich mit der SL-EOS $\rho_0^L(T_0^L, p_0^L)$.

5.2.1 Modellierung des Ultraschallpfads

Die Modellierung der Wellenausbreitung in der Feedphase erfolgt mit den in Kapitel 4.4 hergeleiteten linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77). Es wird dabei wie folgt vorgegangen. Zuerst wird der Druck in der Flüssigkeit $p^L(t, x)$ unter Verwendung von Gl. 4.77 und einer sinusförmigen Eingangsschwingung (Gl. 4.78) berechnet. Anschließend wird die Dichte der Flüssigkeit $\rho^L(t, x)$ unter Verwendung der adiabaten Zustandsgleichung (Gl. 4.75) aus dem Druck berechnet. Zum Schluss wird die Temperatur $T^L(t, x)$ aus Druck und Dichte mittels SL-EOS (Gl. 4.21) bestimmt. Die Frequenz des Ultraschallgenerators beträgt $f_{US} = 20 \text{ kHz}$ und wird für alle folgenden Modellierungen verwendet.

Aus thermodynamischer Sicht ist die adiabate Zustandsgleichung durch das totale Differential in Gl. 4.73 gegeben und erfordert die korrekte Beschreibung der Schallgeschwindigkeit durch eine Zustandsgleichung. Eine Näherung der adiabaten Zustands-

gleichung durch eine Taylorreihenentwicklung des Drucks nach der Dichte (Gl. 4.74) ist ebenfalls möglich, wobei der erste Koeffizient durch eine konstante Schallgeschwindigkeit und weitere Koeffizienten durch die Ableitungen der Schallgeschwindigkeit nach der Dichte gegeben sind. Im Folgenden wird angenommen, dass die Schallgeschwindigkeit konstant ist, wodurch die adiabate Zustandsgleichung in beiden Fällen durch Gl. 4.75 gegeben ist. Die hierfür notwendige Berechnung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Ausgangstemperatur der Flüssigkeit kann prinzipiell mit der SL-EOS erfolgen. Abbildung 5.12 zeigt die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Cyclohexan $c_{s,CH}$ in Abhängigkeit der Temperatur für einen Druck von $p = 1 \text{ bar}$.

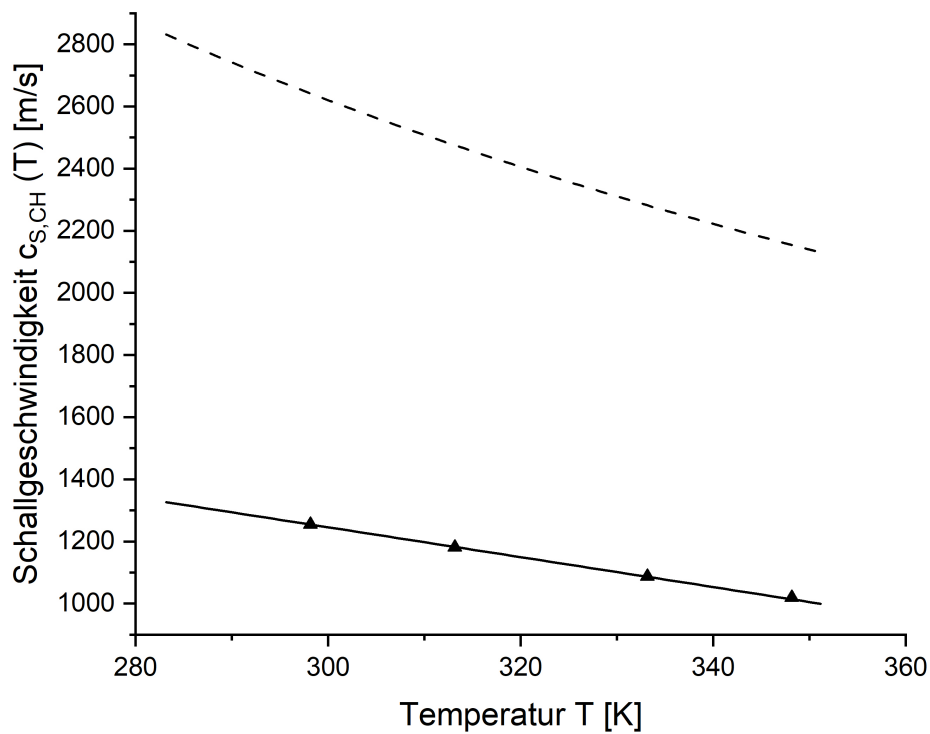


Abbildung 5.12 Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit $c_{s,CH}$ in flüssigem Cyclohexan bei einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$. Symbole: experimentelle Messdaten [122], gestrichelte Linie: Mit der SL-EOS (Gl. 4.21) und den Parametern aus Tabelle 5.1 berechnete Schallgeschwindigkeit; durchgezogene Linie: linearer Fit an experimentelle Daten [122] nach Gl. 5.2.

Gezeigt ist der Vergleich zwischen experimentellen Messwerten [122] (Symbole) und

der durch die SL-EOS berechneten Schallgeschwindigkeiten (gestrichelte Linie). In Abbildung 5.12 ist zu erkennen, dass die SL-EOS die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit zwar qualitativ beschreiben kann, aber die experimentellen Daten quantitativ nur sehr schlecht abbildet. Ursache hierfür ist die Anpassung der charakteristischen Parameter aus Tabelle 5.1 an experimentelle Gleichgewichtsdaten [80], wodurch kalorische Daten nur unzureichend beschrieben werden können. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung der Schallgeschwindigkeit in dieser Arbeit mit einem linearen Ansatz, welcher aus der Anpassung an die experimentellen Daten [122] resultiert. Die dazugehörige Temperaturfunktion lautet:

$$c_{s,CH}(T) = 2689,3 \frac{m}{s} - 4,8122 \frac{m}{sK} T \quad (5.2)$$

Da die SL-EOS die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit quantitativ nicht beschreiben kann, sind für die Verwendung der SL-EOS zur Berechnung von $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{c_{s,i}^2}$ in Gl. 4.73 ebenfalls keine guten Übereinstimmungen zu erwarten.

Abbildung 5.13 zeigt den mit Gl. 4.77 berechneten Druck über dem Ort x in der Flüssigkeit für drei verschiedene Zeitpunkte. Die Randbedingung entspricht einer sinusförmigen Eingangsschwingung (Gl. 4.78) mit $p_S = 100 \text{ bar}$ was nach Gl. 4.79 einer Ultraschallintensität von $10,48 \frac{kW}{cm^2}$ entspricht. Die Ausgangstemperatur der Flüssigkeit beträgt $T_0^L = 303,15 \text{ K}$, woraus sich mit Gl. 5.2 eine Schallgeschwindigkeit von $c_{s,CH}(T_0^L) = 1230,48 \frac{m}{s}$ ergibt. Die blau gestrichelte Linie in der Abbildung 5.13 entspricht dem Ausgangszustand der Flüssigkeit bei $t = 0$ und einem Druck von $p_0^L = p^{LV}(T_0^L) = 0,169 \text{ bar}$. Es wird die maximale Länge $x_{max} = 0,1 \text{ m}$ eingeführt, welcher in etwa der Höhe des Füllstands während der experimentellen Untersuchung (Kapitel 3) entspricht. Die grüne und schwarze Kurve in Abbildung 5.13 entsprechen den Zeitpunkten $t_1 = \frac{1}{2}x_{max}/c_{s,CH}$ und $t_2 = x_{max}/c_{s,CH}$. Die Zeitpunkte sind so gewählt, dass t_1 bzw. t_2 dem Zeitpunkt entspricht, an welchem die Ultraschallwelle mit der Geschwindigkeit $c_{s,CH}$ die halbe, bzw. maximale Länge x_{max} zurückgelegt hat. Minimum und Maximum der Druckwelle sind mit roten Symbolen gekennzeichnet und entsprechen einem Druck von $p_{min,max}^L = p_0^L \pm p_S$. Abbildung 5.13 entspricht einer Momentaufnahme der Druckverteilung bei drei unterschiedlichen Zeitschritten.

Durch die Verwendung der linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77) ist in Abbildung 5.13 keine Dämpfung in Form einer abnehmenden Druckamplitude zu beobachten.

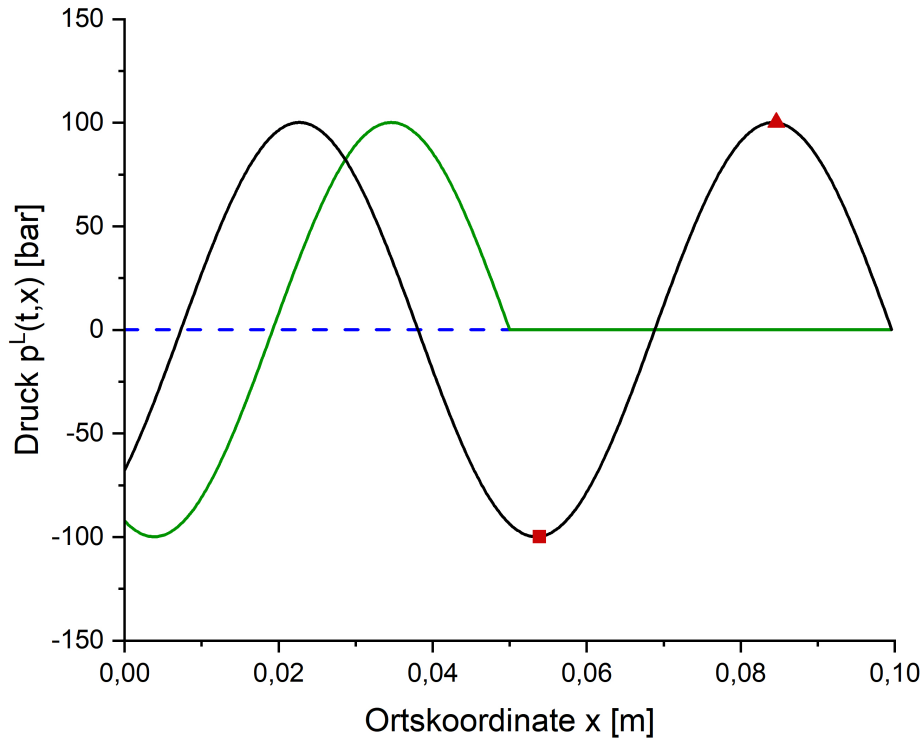


Abbildung 5.13 Ergebnisse der Modellierung der Ultraschallausbreitung in Cyclohexan mit den linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77) und einer sinusförmigen Eingangsschwingung (Gl. 4.78) mit $p_S = 100 \text{ bar}$. Der Ausgangszustand der Flüssigkeit entspricht $p^{LV}(T_0^L = 303,15 \text{ K})$. Dargestellt ist der Druck in Abhängigkeit der Ortskoordinate x für die Zeitschritte $t_0 = 0$: blaue gestrichelte Linie, $t_1 = \frac{1}{2} \frac{x_{max}}{c_{s,CH}}$: grüne Linie und $t_2 = \frac{x_{max}}{c_{s,CH}}$: schwarze Linie mit $x_{max} = 0,1 \text{ m}$. Druckminimum, bzw. -maximum sind mit roten Symbolen gekennzeichnet. Die Schallgeschwindigkeit wurde mit Gl. 5.2 berechnet.

Die Berechnung der lokalen Dichte $\rho^L(t, x)$ aus dem Druck $p^L(t, x)$ erfolgt mit der adiabaten Zustandsgleichung (Gl. 4.75) und einer Schallgeschwindigkeit von $c_{s,CH}(T_0^L) = 1230,48 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Abbildung 5.14 zeigt analog die molare Dichte $\rho^L(t, x)$ für die gleichen Zeitpunkte wie in Abbildung 5.13.

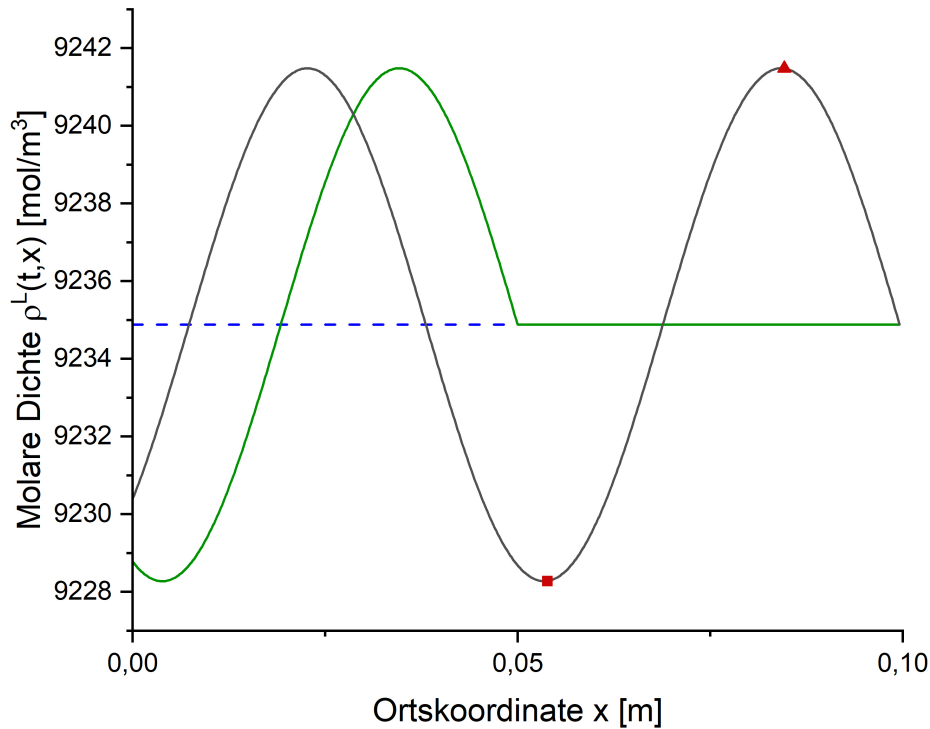


Abbildung 5.14 Ergebnisse der Modellierung der Ultraschallausbreitung in Cyclohexan mit den linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77) und einer sinusförmigen Eingangsschwingung (Gl. 4.78) mit $p_S = 100 \text{ bar}$. Der Ausgangszustand der Flüssigkeit entspricht $\rho^{LV}(T_0^L = 303,15 \text{ K})$. Dargestellt ist die molare Dichte in Abhängigkeit der Ortskoordinate für die Zeitschritte $t_0 = 0$: blaue gestrichelte Linie, $t_1 = \frac{1}{2} \frac{x_{max}}{c_{S,CH}}$: grüne Linie und $t_2 = \frac{x_{max}}{c_{S,CH}}$: schwarze Linie mit $x_{max} = 0,1 \text{ m}$. Dichteminimum, bzw. -maximum sind mit roten Symbolen gekennzeichnet. Die Schallgeschwindigkeit wurde mit Gl. 5.2 berechnet.

Ausgehend von Druck $p^L(t, x)$ und Dichte $\rho^L(t, x)$ kann auch erstmalig die lokale Temperatur $T^L(t, x)$ der Flüssigkeit mit der SL-EOS berechnet werden. Abbildung 5.15 zeigt die Temperatur analog zu Druck und Dichte über dem Ort für die drei Zeitschritte t_0 , t_1 und t_2 . Ein Vergleich der Temperatur in Abbildung 5.15 mit der gemessenen Temperatur in Abbildung 3.2 ist auf Grund der unterschiedlichen Zeitskalen (ms in Abbildung 5.15 und min in Abbildung 3.2) nicht möglich.

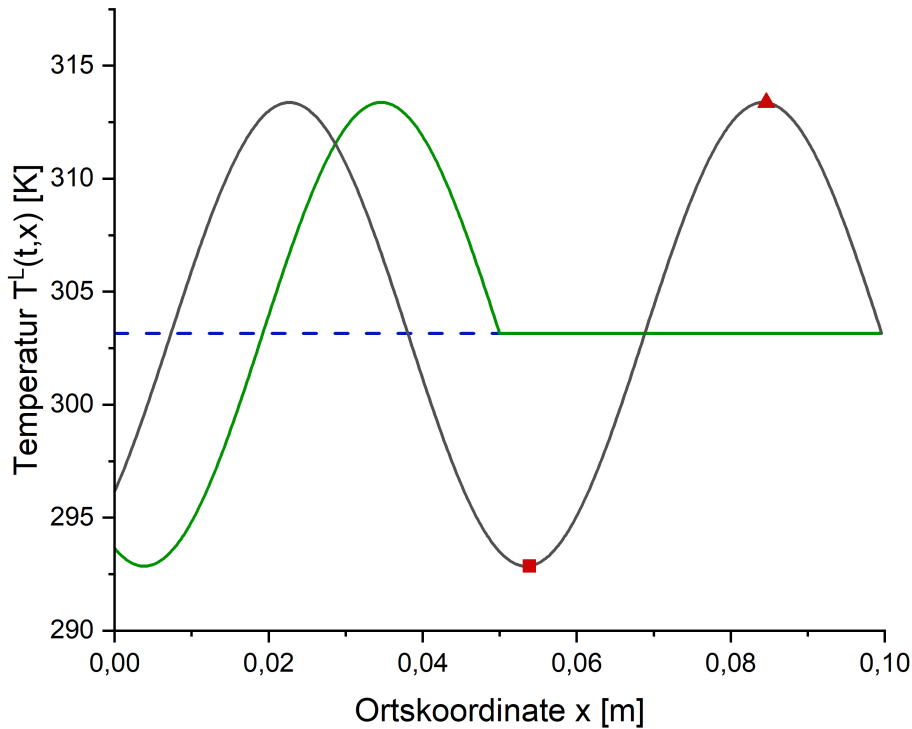


Abbildung 5.15 Ergebnisse der Modellierung der Ultraschallausbreitung in Cyclohexan mit den linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77) und einer sinusförmigen Eingangsschwingung (Gl. 4.78) mit $p_S = 100 \text{ bar}$. Dargestellt ist die mit der SL-EOS aus $p^L(t, x)$ und $\rho^L(t, x)$ berechnete Temperatur, in Abhängigkeit der Ortskoordinate für die Zeitschritte $t_0 = 0$: blaue gestrichelte Linie, $t_1 = \frac{1}{2} \frac{x_{max}}{c_{S,CH}}$: grüne Linie und $t_2 = \frac{x_{max}}{c_{S,CH}}$: schwarze Linie mit $x_{max} = 0,1 \text{ m}$. Temperaturminimum, bzw. -maximum sind mit roten Symbolen gekennzeichnet. Die Schallgeschwindigkeit wurde mit Gl. 5.2 berechnet. Die verwendeten Reinstoffparameter der SL-EOS sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Ausschlaggebend für die Bildung der Gasblasen ist der durch $p^L(t, x)$, $\rho^L(t, x)$ und $T^L(t, x)$ charakterisierte Ultraschallpfad in der Flüssigkeit welcher durch die Abbildung 5.16 dargestellt ist. Der Ultraschallpfad entspricht der roten Linie im Diagramm und zeigt die Zustände $p^L(t_2, x)$ und $T^L(t_2, x)$. Die roten Symbole entsprechen analog zu den vorherigen Abbildungen, dem maximalen und minimalen Druck, bzw. Temperatur, in der Flüssigkeit. Wie an Hand von Abbildung 5.16 zu erkennen, befindet sich ein Teil des Ultraschallpfads im metastabilen Bereich zwischen der Binodalen

und Spinodalen. Hier gilt für den Zustand der Flüssigkeit, dass dieser metastabil gegenüber der Bildung einer neuen Gasphase in Form von Gasblasen ist [97]. Im Prinzip ist der durch die rote Linie dargestellte Ultraschallpfad zeitabhängig. Innerhalb der hier verwendeten Theorie kann diese Zeitabhängigkeit nicht abgebildet werden. Die Ursache hierfür ist die Verwendung der linearen Wellengleichung (Gl. 4.77). Durch Berücksichtigung realer Effekte in der Wellengleichung (Gl. 4.77), wie einer Dämpfung, würde sich die Länge der roten Linie mit der Zeit verkürzen. Ursache hierfür ist die abnehmende Druckamplitude auf Grund dissipativer Effekte.

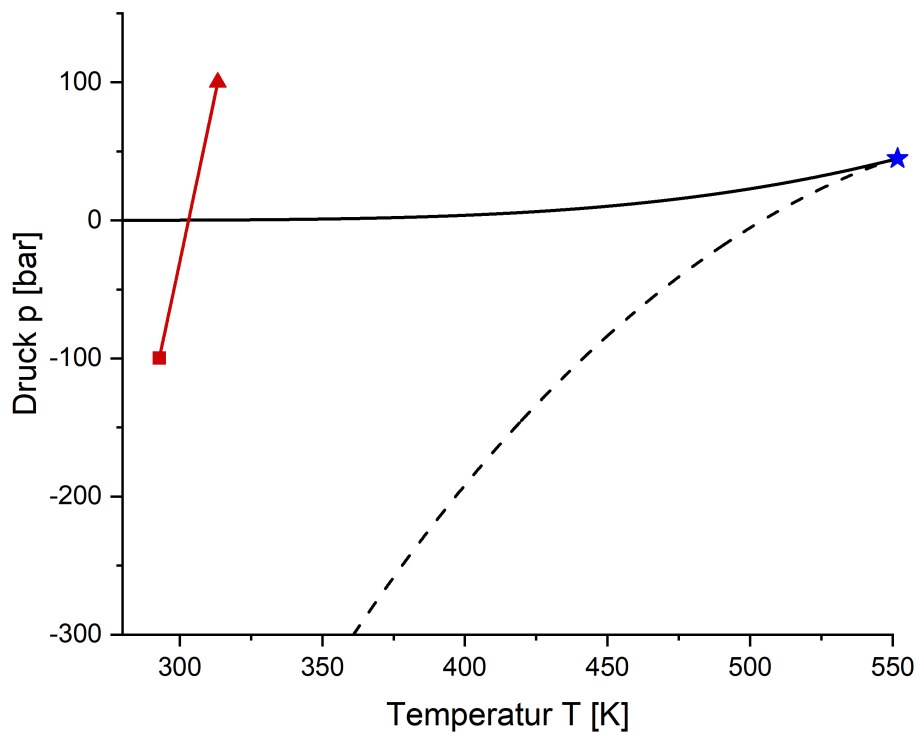


Abbildung 5.16 Darstellung des Ultraschallpfads für den Zeitpunkt t_2 im p, T -Diagramm von Cyclohexan. Der Ultraschallpfad entspricht der roten Linie und ergibt sich aus den, mit den Wellengleichungen (Gl. 4.77) und der SL-EOS (Gl. 4.21) berechneten, Druck- und Temperaturfeldern $p^L(t_2, x)$, $T^L(t_2, x)$ für eine Druckamplitude von $p_S = 100 \text{ bar}$. Druck- bzw. Temperatur- minimum und maximum sind durch die roten Symbole gekennzeichnet. Schwarze durchgezogene Linie: Binodale, schwarze gestrichelte Linie: Spinodale, blauer Stern: kritischer Punkt, berechnet mit der SL-EOS und den Parametern aus Tabelle 5.1.

5.2.2 Lokaler Blasenradius

Zu den für diese Arbeit relevanten Eigenschaften der kritischen Gasblasen, zählen neben deren Radius auch die Keimbildungsenergie die für die Berechnung des Boltzmannfaktors erforderlich ist. Im Folgenden wird der lokale kritische Blasenradius $R_G^*(t, x)$ (4.99) berechnet. Dazu notwendig ist die Keimbildungsenergie $\Delta\Omega^*$ welche mittels Gl. 4.95 berechnet wird. Die Abbildung 5.17 zeigt die berechneten Werte des Boltzmannfaktors über der lokalen Position in der Flüssigkeit für den Zeitpunkt t_2 und einer Druckamplitude von $p_S = 400 \text{ bar}$.

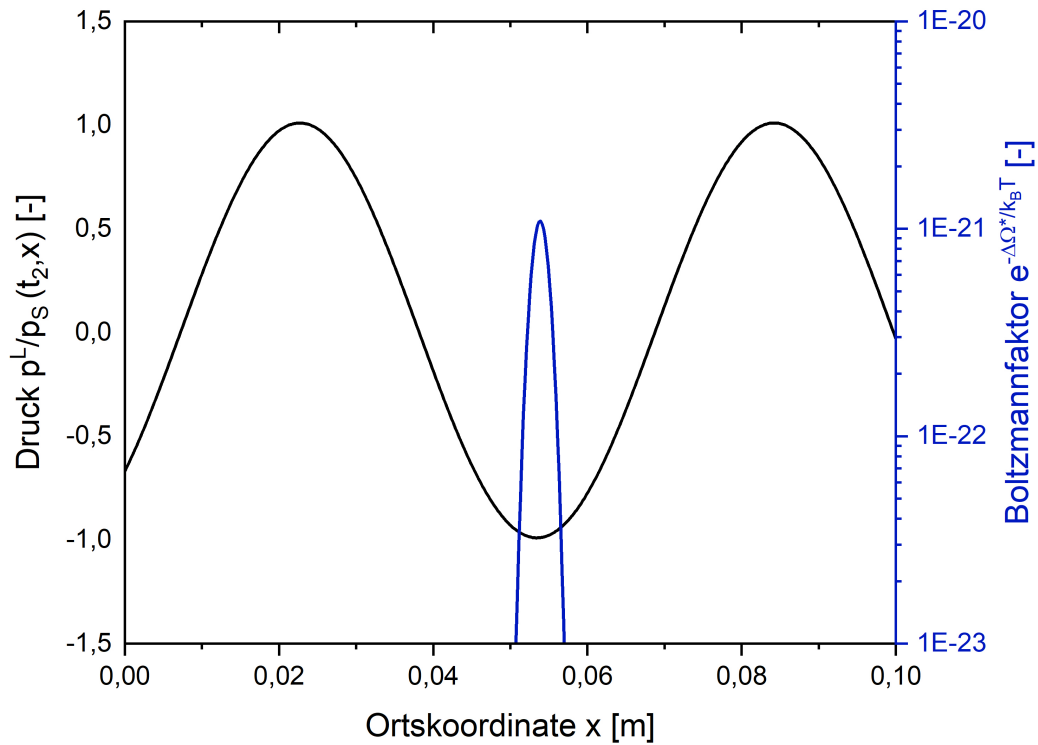


Abbildung 5.17 Lokaler Boltzmannfaktor für die Bildung kritischer Gasblasen in der Flüssigkeit. Die Keimbildungsenergie $\Delta\Omega^*$ ergibt sich aus dem Dichteprofil der kritischen Gasblase nach Gl. 4.95, die Temperatur entspricht der lokalen Temperatur $T^L(t_2, x)$ welche durch die linearen Wellengleichungen (4.77) und die SL-EOS berechnet wurde. Blaue Kurve: Boltzmannfaktor, schwarze Kurve: reduzierter Druck mit $p_S = 400 \text{ bar}$. Die verwendeten Parameter der SL-EOS und der DGT sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Hierfür wurde die Keimbildungsenergie $\Delta\Omega^*$ nach Gl. 4.95 in Abhängigkeit des Ortes aus den jeweiligen kritischen Dichteprofilen berechnet. Die zur Berechnung des Boltzmannfaktors verwendete Temperatur entspricht der lokalen Temperatur $T^L(t_2, x)$. In der Abbildung 5.17 erkennt man, dass der Boltzmannfaktor im Druckminimum die größten Werte annimmt was erwartungsgemäß zeigt, dass die Bildung von Gasblasen aus thermodynamischer Sicht am ehesten im Minimum der Ultraschallwelle stattfindet. Für einen Druck von $p_S = 10 \text{ bar}$ ist der Boltzmannfaktor so gering, dass er in der dargestellten Skala (Abbildung 5.17) nicht zu erkennen wäre. Langenbach et al [99] berechnen für die Keimbildungsenergie $\frac{\Delta\Omega^*}{k_B T}$ von Kohlenstoffdioxid Werte in der Größenordnung bis zu 10^3 was ebenfalls in sehr kleinen Werten für den Boltzmannfaktor resultiert. Dabei berechnen Langenbach et al. [99] die Keimbildungsenergie der kritischen Gasblasen isotherm, während die Zustände hier durch die adiabate Wellenausbreitung gegeben sind und mit den Gl. 4.77 und Gl.4.21 berechnet wurden. In dieser Arbeit wurde erstmalig die DGT dazu verwendet um die Blasenbildung durch Ultraschall, ausgehend vom modellierten Ultraschallpfad, zu berechnen.

Mit der Beobachtung, dass die Wahrscheinlichkeit für Blasenbildung am größten im Minimum der Druckwelle ist, soll im Folgenden der Einfluss der Druckamplitude p_S auf den Boltzmannfaktor im Minimum der Druckwelle untersucht werden. Die zugehörigen Ultraschallpfade ergeben sich durch Variation der Druckamplitude bei konstanter Zeit und Position des Volumenelements $V(t_2, x_{min})$, in dem sich die Gasblase bildet. Abbildung 5.18 zeigt den Einfluss der Druckamplitude auf die Werte des Boltzmannfaktors im Minimum der Druckwelle für zwei verschiedene Ausgangstemperaturen der Flüssigkeit. Es ist zu beobachten, dass der Boltzmannfaktor, und damit die Wahrscheinlichkeit für die Blasenbildung, mit steigender Druckamplitude stark zunimmt. Des Weiteren führt eine Erhöhung der Ausgangstemperatur der Flüssigkeit ebenfalls zu höheren Werten des Boltzmannfaktors. Abbildung 5.19 zeigt den Radius der kritischen Gasblasen für den Zeitpunkt t_2 in Abhängigkeit der Ortskoordinate x für zwei verschiedene Druckamplituden. Dort wo sich die Flüssigkeit lokal zum Zeitpunkt t_2 in einem metastabilen Zustand befindet, wurde mit dem in Kapitel 5.2 vorgestellten Ansatz der Radius kritischer Gasblasen R_G^* berechnet.

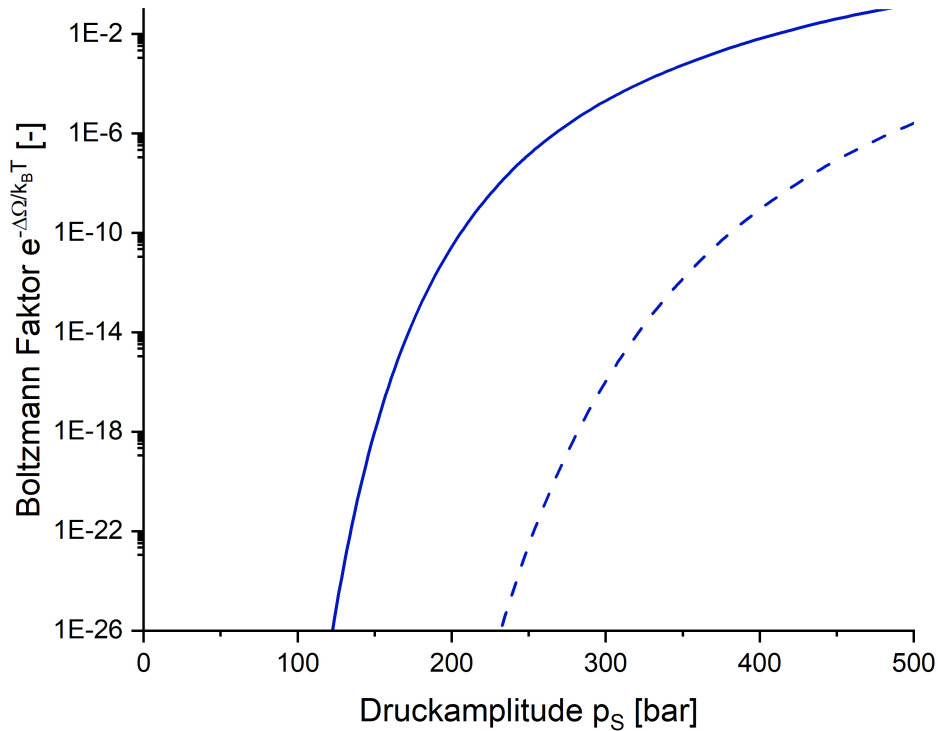


Abbildung 5.18 Einfluss der Druckamplitude p_S auf die Werte des Boltzmannfaktors im Minimum der Druckwelle für zwei verschiedene Ausgangstemperaturen der Flüssigkeit. Blau gestrichelte Linie: $T_0^L = 353,15 \text{ K}$; blau durchgezogene Linie: $T_0^L = 403,15 \text{ K}$. Die verwendeten Parameter der SL-EOS und der DGT sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Die Abbildung 5.19 besitzt zwei y-Achsen wobei auf der linken Achse der Druck aufgetragen ist und auf der rechten Seite der Radius R_S^* der kritischen Gasblasen. Um die Ergebnisse beider Druckamplituden in einem Diagramm darzustellen, wurden die Drücke mit der jeweiligen Druckamplitude p_S reduziert. Da die örtliche Position der Maxima und Minima nicht von p_S abhängt, sind die Ultraschallwellen beider Druckamplituden phasengleich und fallen bei Reduktion des Druckes zusammen. In Abbildung 5.19 können für beide Druckamplituden die kleinsten Gasblasen im Minimum der Druckwelle beobachtet werden.

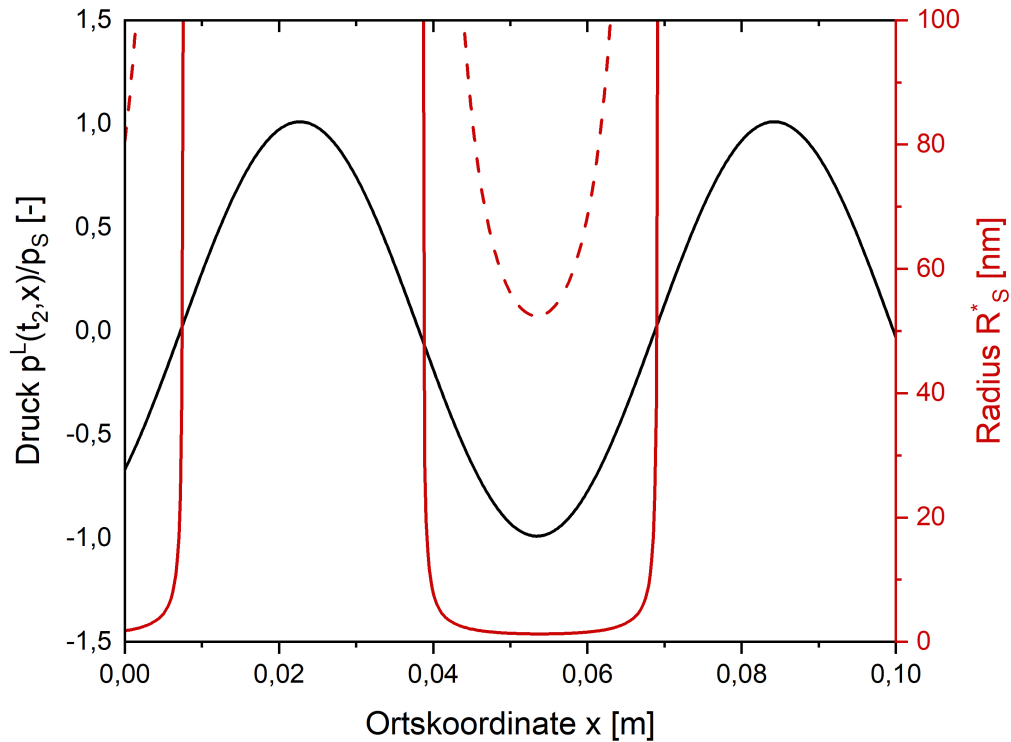


Abbildung 5.19 Radius lokaler kritischer Gasblasen R_S^* (Gl. 4.99) zum Zeitpunkt t_2 für zwei unterschiedliche Druckamplituden. Rote gestrichelte Linie: R_S^* für $p_s = 10 \text{ bar}$; rote durchgezogene Linie: R_S^* für $p_s = 400 \text{ bar}$. Schwarze Kurve: Mit den linearen Wellengleichungen (Gl. 4.77) modellierter Druck, reduziert mit der Druckamplitude. Die verwendeten Parameter der SL-EOS und der DGT sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Ein Vergleich der beiden Druckamplituden zeigt, dass eine Erhöhung der Druckamplitude bzw. der Ultraschallintensität zu kleineren kritischen Gasblasen führt. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die berechnete kritische Gasblase bei $p_s = 10 \text{ bar}$ tatsächlich bildet, extrem gering, da der Boltzmannfaktor extrem klein ist. Abbildung 5.20 zeigt den Radius kritischer Gasblasen, welche im Minimum der Druckwelle gebildet werden in Abhängigkeit der Druckamplitude p_s für zwei verschiedene Ausgangstemperaturen der Flüssigkeit. In Abbildung 5.20 ist zusätzlich das p, T -Diagramm von Cyclohexan und die dazugehörigen Ultraschallpfade im Phasendiagramm gezeigt. Die Abbildung 5.20 verdeutlicht den erwarteten Einfluss der Druckamplitude auf den kritischen Radius der Gasblasen und zeigt, dass dieser mit steigender Druckamplitu-

de abnimmt. Des Weiteren führt eine Erhöhung der Ausgangstemperatur ebenfalls zu einer Reduktion des Blasenradius. Zustände des Ultraschallpfads in der Nähe der Binodalen entsprechen einer kleinen Schwankung bezogen auf den Ausgangszustand ($p^{LV}(T_0^L)$) und einer kleinen Druckamplitude. Da die Binodale dem Zustand einer planaren Oberfläche mit unendlich großen Bulkphasen entspricht, ist der Radius der kritischen Gasblasen für kleine Druckamplituden p_S groß. Bei höherer Druckamplitude nähern sich die Zustände des Ultraschallpfads der Spinodale was zur Bildung vieler kleiner Blasen führt.

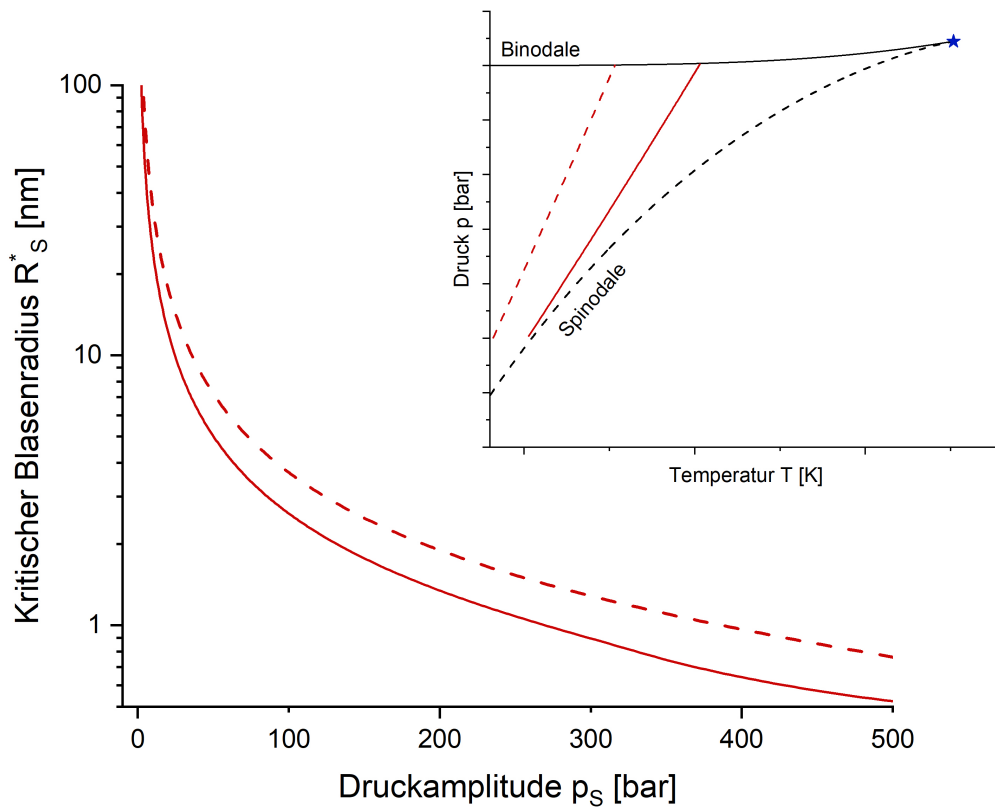


Abbildung 5.20 Einfluss der Druckamplitude p_S auf den Radius kritischer Gasblasen die im Minimum der Druckwelle gebildet werden für zwei verschiedene Ausgangstemperaturen der Flüssigkeit. Rote gestrichelte Linie: $T_0^L = 353,15 \text{ K}$, rote durchgezogene Linie: $T_0^L = 403,15 \text{ K}$. Zur Veranschaulichung ist ebenfalls das p, T Diagramm mit den zugehörigen Ultraschallpfaden dargestellt. Die verwendeten Parameter der SL-EOS und der DGT sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

5.3 Kinetische Modellierung des Polymerabbaus

Mit dem in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Ansatz zur Modellierung von Reaktionen kontinuierlich verteilter Stoffe, kann die durch ultraschallinduzierten Polymerabbau hervorgerufene Änderung der Segmentverteilung berechnet werden. Ziel des folgenden Abschnitts ist es, die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 3 (Tabellen 3.2-3.9) durch ein Modell zu beschreiben, welches den zugrundeliegenden Zerfallsmechanismus berücksichtigt. Das Modell hängt maßgeblich von der, durch Gl. 4.42 definierten, Zerfallsfunktion $\kappa(r', r)$ ab, welche in der Lage ist, verschiedene Charakteristika des Polymerzerfalls zu beschreiben. Unter der Annahme, dass sich die Art der Segmentverteilung während der Beschallung nicht verändert und der Schulz-Flory Verteilung entspricht, kann die zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung über den Verlauf der zahlenmittleren Segmentzahl $\bar{r}_n(t)$ und der Uneinheitlichkeit $U(t)$ modelliert werden.

Die Werte der drei Parameter hängen vom untersuchten Stoffsystem, sowie äußeren Systemparametern ab und werden durch simultane Anpassung an die experimentellen Messdaten von zahlenmittlerer Segmentzahl und Uneinheitlichkeit bestimmt. Dabei lautet die zu minimierende Zielfunktion $\|E(\vec{P})\|$ in Abhängigkeit des Parametersatzes \vec{P} :

$$\|E(\vec{P})\| = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{r}_{n,exp,i} - \bar{r}_{n,calc}(\vec{P}, t_i)}{\bar{r}_{n,exp,i}} \right)^2 + \left(\frac{U_{exp,i} - U_{calc}(\vec{P}, t_i)}{U_{exp,i}} \right)^2 \quad (5.3)$$

Die Lösung der nichtlinearen Differentialgleichungen Gl. 4.64 und Gl. 4.65 erfolgt mit dem Runge-Kutta Verfahren und einer Schrittweite von $h = 0,05 \text{ min}$. Ausgangsgrößen sind dabei, die aus der gemessenen zahlenmittleren Molmasse bestimmte, zahlenmittlere Segmentzahl $\bar{r}_{n,0} = 1615$ und die Uneinheitlichkeit $U_0 = 0,97$ der Startverteilung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymers. Die Referenzmolmasse, mit der die gemessenen Molmassen aus Tabelle 3.2 - 3.9 in Segmentzahlen umgerechnet wurden entspricht $M^+ = 104,15 \frac{g}{mol}$. Die zur Minimierung verwendeten Verfahren hoher Ordnung, wie das Newton Verfahren, erfordern oftmals eine relativ genaue Eingrenzung der Parameter. Die hier durchgeführten Anpassungen erfolgen daher mit einem in dieser Arbeit programmierten Levenberg-Marquardt Verfahren,

welches eine Kombination aus dem Newton und Gauß-Newton Verfahren darstellt. Als Konvergenzkriterium für das Levenberg-Marquardt Verfahren wird die folgende Bedingung für die Ableitung von $E(\vec{P})$ bezüglich des Parametervektors \vec{P} gesetzt:

$$\|\nabla E(\vec{P})\| < 1e - 12 \quad (5.4)$$

Die in der Literatur [26, 45, 46] häufig herangezogene mittlere Segmentzahl $\bar{r}_{n,\infty}$ entspricht der zahlenmittleren Segmentzahl \bar{r}_n für $t \rightarrow \infty$ und unterscheidet sich von der limitierenden Segmentzahl r_{lim} . Die Bestimmung von $\bar{r}_{n,\infty}$ erfolgt hier numerisch, wobei bei $\bar{r}_{n,\infty}$ dem Wert von \bar{r}_n an der Stelle $\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -0,1 \frac{1}{min}$ entspricht. Ein in der Literatur [26] beobachteter Effekt ist das Auftreten eines zweiten Peaks beim Abbau schmaler initialer Molmassenverteilungen. Da die Schulz-Flory Verteilung unimodal ist, kann der Abbau schmaler initialer Verteilungen nur über den Verlauf von $\bar{r}_n(t)$ und $U(t)$ beschrieben werden. Für alle, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme, konnte jedoch kein zweiter Peak beobachtet werden, was auf die breite Ausgangsverteilung zurückzuführen ist und wodurch die Annahme einer unimodalen Verteilung während des Polymerabbaus gerechtfertigt ist.

5.3.1 Validierung der Zerfallsfunktion

Im Folgenden soll die Anwendbarkeit der Zerfallsfunktion exemplarisch an Hand aller, der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Systeme gezeigt werden. Modellierungen mit einer Zerfallsfunktion (Gl. 4.66), bei welcher die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Größe der zerfallenden Moleküle durch eine Potenzfunktion beschrieben wird, wurden im Vorfeld ebenfalls durchgeführt. Hier konnte keine Konvergenz nach oben genanntem Kriterium (Gl. 5.4) und demnach kein globales Minimum erreicht werden. Abbildung 5.21 zeigt die mit den Gln. 4.67 und 4.68 modellierten Verläufe der zahlen- und massenmittleren Segmentzahlen für den Polymerabbau von Polystyrol in Toluol unter Stickstoffatmosphäre und einer Amplitudenstärke von 25%. Die Werte der zahlenmittleren Segmentzahl wurden dabei aus U und \bar{r}_n nach Gl. 4.5 berechnet. In Abbildung 5.21 ist zu beobachten, dass obwohl keine Konvergenz erreicht wurde, die Anpassung in einer sehr guten Beschreibung der experimentellen Daten resultiert. Zu beobachten ist bei der Anpassung, dass der Parameter α_3 immer

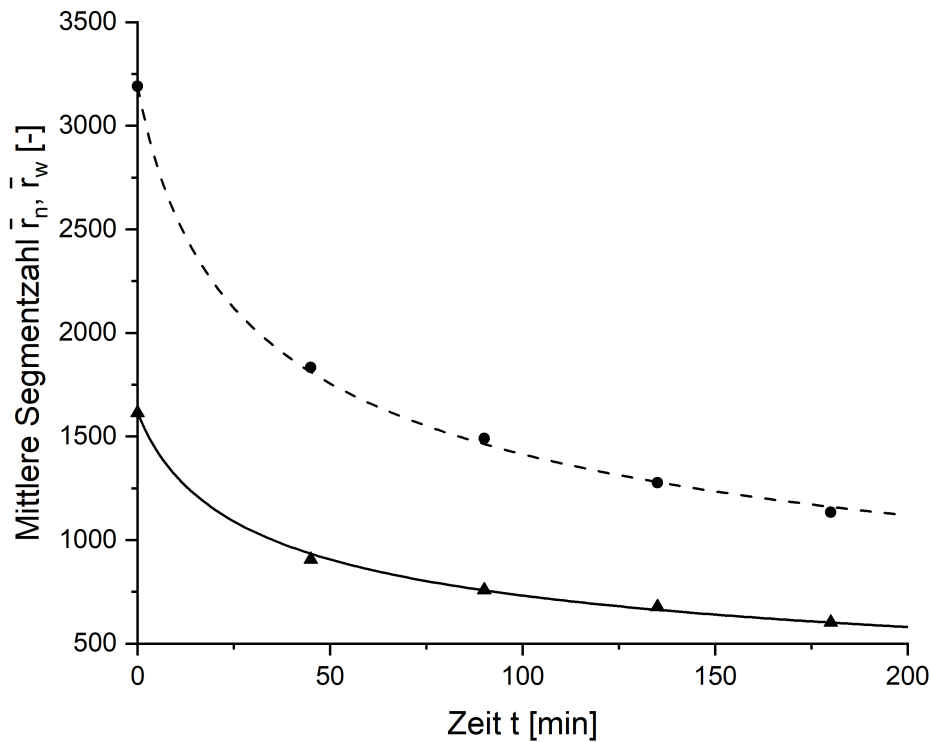


Abbildung 5.21 Vergleich der mit den Gln. 4.67 und 4.68 modellierten Verläufe der zahlenmittleren und massenmittleren Segmentzahl mit den experimentellen Daten (Tabellen 3.2-3.9) für den Abbau von Polystyrol in Toluol unter Stickstoffatmosphäre bei einer Amplitudenstärke von 25%. Die Parameter des kinetischen Modells lauten $\alpha_3 = 3,26e^{-12} \frac{1}{min}$, $\epsilon_3 = 2,98$ und $\delta_3 = 0,43$. Die zur Umrechnung der experimentellen Molmassen verwendete Referenzmolmasse beträgt $M^+ = 104,15 \frac{g}{mol}$.

kleiner wird während der Parameter des Potenzansatzes ϵ_3 immer größer wird. Daraus kann geschlossen werden, dass die Anpassung prinzipiell zwar möglich ist, jedoch nicht in physikalisch sinnvollen und interpretierbaren Parametern resultiert. Diese Beobachtung bestätigt die Notwendigkeit der Verwendung einer limitierenden Segmentzahl. Die Parameter des kinetischen Modells (GL. 4.64 und 4.65) mit einer limitierenden Segmentzahl, die Ultraschallintensität, die Segmentzahl $\bar{r}_{n,\infty}$, sowie der Wert der Kostenfunktion $\|\vec{E}(\bar{P})\|$ aller Systeme sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die experimentellen Messdaten sind in den Tabellen 3.2-3.9 zusammengefasst.

Stoffsystem	$I_{US}/\frac{W}{cm^2}$	$\alpha/\frac{1}{min}$	$r_{lim}/-$	$\delta/-$	$\bar{r}_{n,\infty}/-$	$ \vec{E} $
CH/N ₂ /AS 25%	14,52	$9,23e^{-5}$	2027	0,43	575,17	0,004
CH/N ₂ /AS 50%	23,87	$6,02e^{-5}$	1395	0,40	517,57	0,010
CH/CO ₂ /AS 25%	12,84	$3,33e^{-3}$	7360	0,47	969,16	0,008
CH/CO ₂ /AS 50%	20,57	$2,43e^{-4}$	4227	0,46	847,09	0,010
T/N ₂ /AS 25%	22,85	$6,82e^{-5}$	1474	0,43	456,70	0,003
T/N ₂ /AS 50%	36,83	$3,56e^{-5}$	700	0,37	333,36	0,036
T/CO ₂ /AS 25%	18,44	0,356	13441	0,49	944,26	0,014
T/CO ₂ /AS 50%	32,50	$6,90e^{-4}$	5250	0,47	827,70	0,069

Tabelle 5.4 Die durch Anpassung an experimentelle Messdaten (Tabellen 3.2-3.9) bestimmten Parameter des kinetischen Modells (Gln. 4.64 und 4.65) α , r_{lim} und δ für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme. Des Weiteren die nach Gl. 3.1 bestimmte Ultraschallintensität I_{US} , die Grenzsegmentzahl $\bar{r}_{n,\infty}$, sowie der Wert der Kostenfunktion $||\vec{E}||$. Die Amplitudenstärke (AS) ist in der Spalte 'Stoffsysteme' mit 25% bzw. 50% der maximalen Amplitude angegeben.

Abbildungen 5.22-5.29 zeigen den Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Segmentverteilungen beim ultraschallinduzierten Polymerabbau in unterschiedlichen Stoffsystemen. Zur Modellierung wurde der in Kapitel 4.3.1 vorgestellte Ansatz mit den Parametern aus Tabelle 5.4 verwendet. Die Abbildungen 5.22-5.25 zeigen den Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan, wobei dieser in den Abbildungen 5.22-5.23 unter Stickstoff und in den Abbildungen 5.24-5.25 unter Kohlenstoffdioxid stattfindet. Abbildungen 5.26-5.29 zeigen den Abbau von Polystyrol in Toluol, für den in der Literatur [26, 45, 46] bereits systematische Untersuchungen durchgeführt wurden. Die in dieser Arbeit beobachteten Trends einer starken initialen Abbaurates, sowie einer Grenzsegmentzahl $\bar{r}_{n,\infty}$, stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur [26, 45, 46] überein. Für die Systeme mit Cyclohexan als Lösemittel, Abbildungen

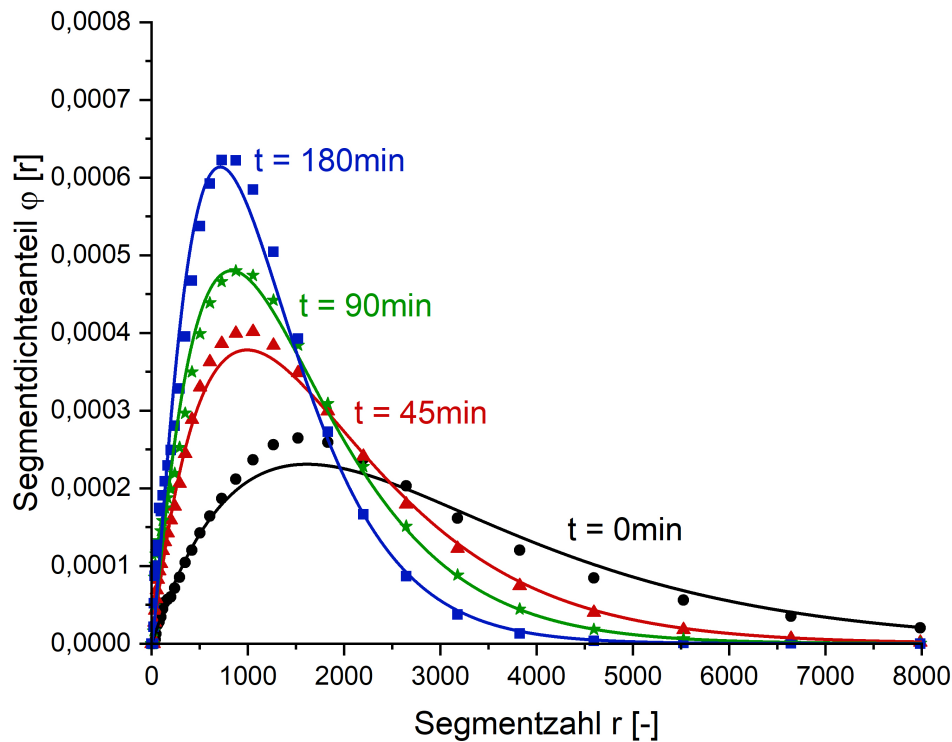


Abbildung 5.22 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 25%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.2); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

5.22-5.25, gibt es in der Literatur keine systematischen Untersuchungen. Die Untersuchung der Einflüsse auf die kinetischen Parameter eines Modells, welches auf der kontinuierlichen Kinetik basiert, wurden bis dato noch nicht durchgeführt. Die Abbildungen 5.26-5.27 zeigen den Abbau mit Stickstoff und die Abbildungen 5.28-5.29 mit Kohlenstoffdioxid als Gasatmosphäre. Für die Systeme Abbildung 5.25, 5.27 und 5.29 beträgt die maximale Beschallungsdauer 450 *min*, für die anderen 180 *min*.

Alle hier dargestellten Systeme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Verteilungen, auch für lange Beschallungszeiten von $t = 450 \text{ min}$. Dabei ist die ausgezeichnete Übereinstimmung der Systeme unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 5.22, 5.23, 5.26 und 5.27) in denen es zu einem signifikan-

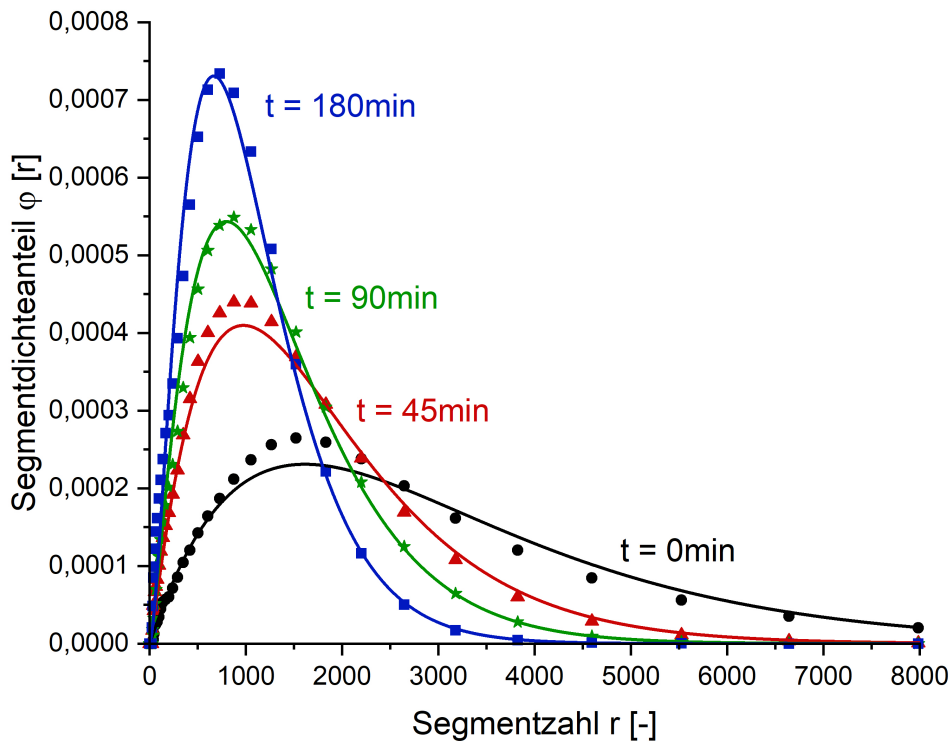


Abbildung 5.23 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 50%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.3); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

ten Polymerabbau kommt, hervorzuheben. Die relative Abweichung pro Messpunkt liegt für sechs der untersuchten acht Systeme unter 10%, nur bei zwei Systemen liegt die relative Abweichung über 10%. Die Messungenauigkeit der GPC, welche zur Messung der Segmentverteilungen verwendet wird, ist vom Hersteller mit 10% angegeben. Die Annahme, dass sich die Art der Verteilung während der Beschallung nicht verändert und der Schulz-Flory Verteilung entspricht, ist somit gerechtfertigt und gilt für alle untersuchten Systeme gleichermaßen. Die größten Abweichungen von der Form der Verteilung weist in allen dargestellten Systemen die Startverteilung ($t = 0$) auf. An Hand der Abbildungen 5.22-5.29 ist zu beobachten, wie die breite, initiale Verteilung mit zunehmender Beschallungszeit schmaler wird, wobei gilt, dass der Abbau umso schneller abläuft, je schmaler und höher die Verteilung nach einer

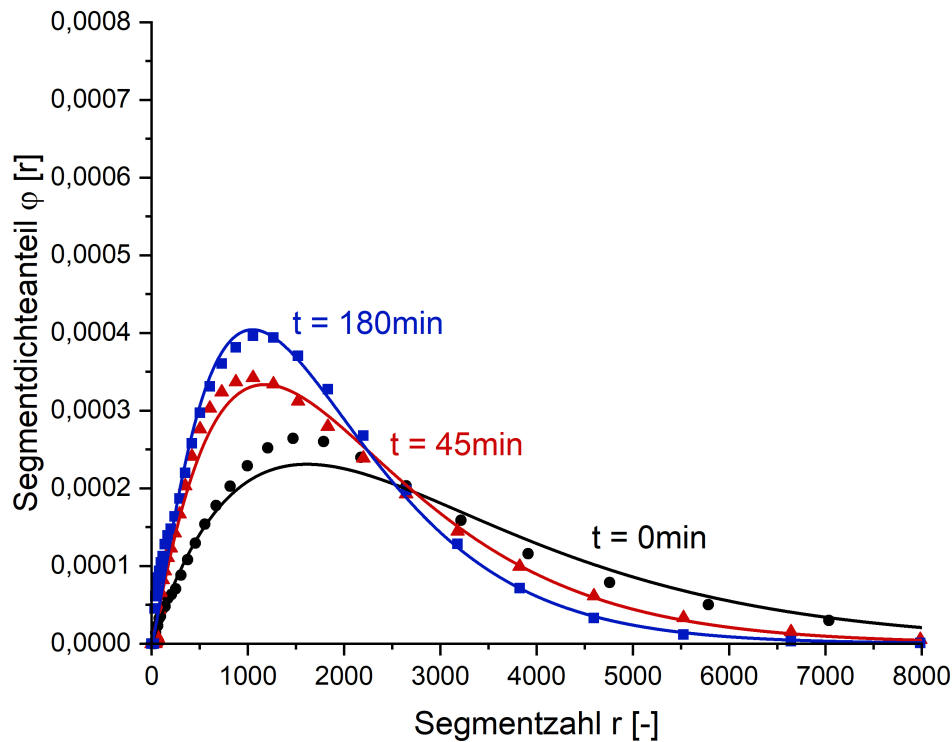


Abbildung 5.24 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 25%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.4); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

bestimmten Beschallungsdauer ist. Demnach ist der schnellste Abbau in Toluol unter Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 50% in Abbildung 5.27 zu beobachten, und der langsamste Abbau in Toluol unter Kohlenstoffdioxid und einer Amplitudenstärke von 25% (Abbildung 5.28). Bei Letzterem kommt es bereits nach 90 *min* zu keiner signifikanten Veränderung der Segmentverteilung mehr. Tabelle 5.4 zeigt, dass ein schnellerer Polymerabbau stets mit einer Reduktion der Werte für alle drei Parameter α , r_{lim} und δ einhergeht. Je schneller Polymere abgebaut werden, desto kleiner ist demnach die Segmentzahl des gerade noch abgebauten Polymersmoleküls, während der Zerfall mit höherer Wahrscheinlichkeit in der Mitte stattfindet.

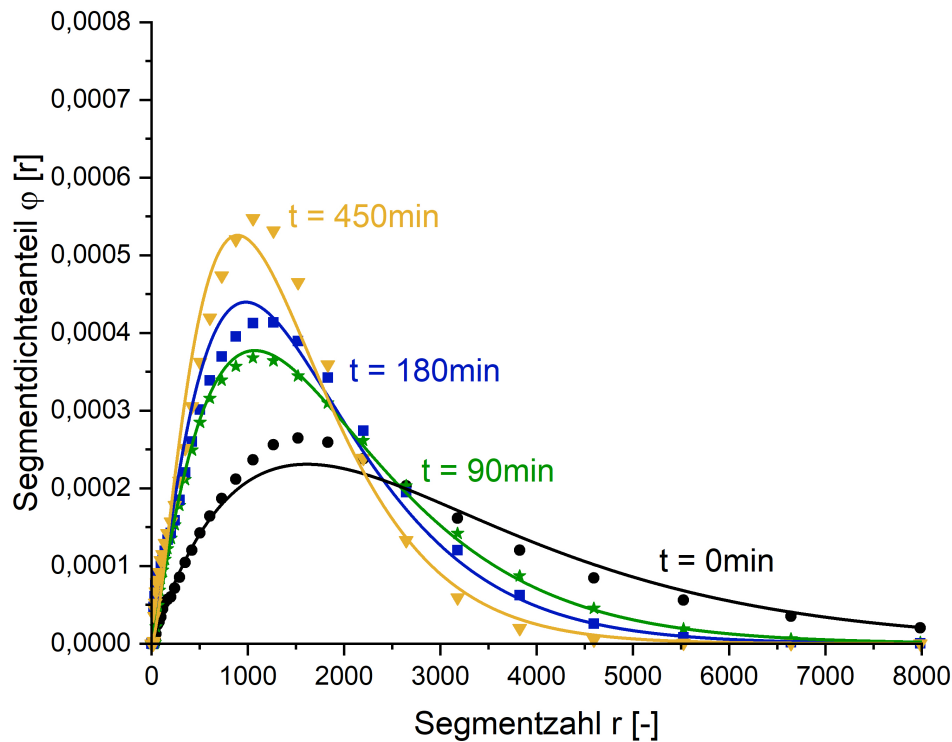


Abbildung 5.25 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 50%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.5); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

Relativ zur Beschallungsdauer ist der stärkste Einfluss bei allen Systemen in den ersten 90 *min* zu beobachten, was zeigt, dass große Polymere schneller abgebaut werden als kleinere. Die Anpassung der Parameter ergeben einen bevorzugten Zerfall am Rand ($\delta > \frac{1}{3}$) der Polymerketten, was zu den Ergebnissen zum ultraschallinduzierten Abbau von Dextran von Browarzik und Koch [71] passt, jedoch nicht zu den experimentellen Beobachtungen in der Literatur [26]. Hier können Price und Smith [26] bei der Beschallung von Polystyrol mit einer schmalen, initialen Molmassenverteilung ($U < 0,1$) in Toluol unter Luftatmosphäre das Auftreten eines zweiten Peaks beobachten, welcher ungefähr bei der Hälfte der Molmasse des initialen Peaks auftritt. Daraus kann die Schlussfolgerung für einen bevorzugten Polymerzerfall in der Mitte gezogen werden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Beobachtungen ist

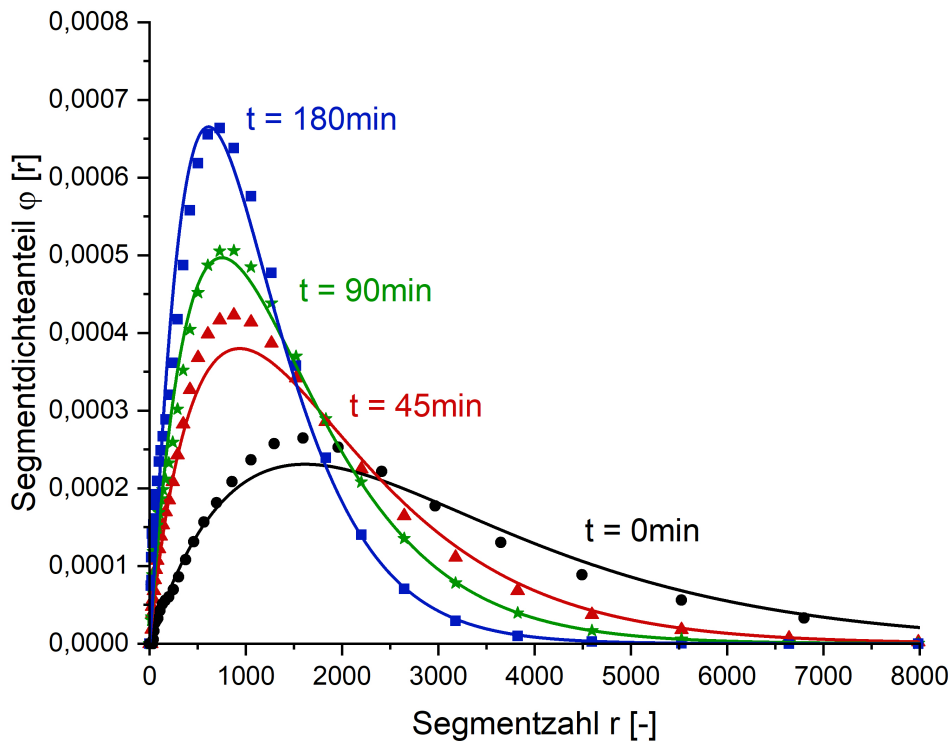


Abbildung 5.26 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Toluol unter Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 25%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.6); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

die unterschiedliche Gasatmosphäre. Die Versuche von Price und Smith [26] finden unter Luftatmosphäre statt, während der Abbau in dieser Arbeit unter Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidatmosphäre stattfindet. Tabelle 5.4 zeigt, dass δ bei einem Wechsel der Gasatmosphäre von Kohlenstoffdioxid auf Stickstoff für den Abbau von Polystyrol in Toluol bei einer Ultraschallintensität von 50% stark abnimmt, wodurch die Wahrscheinlichkeit für den mittleren Zerfall steigt. Untersuchungen von Price und Smith [45] zeigen, dass Sauerstoff in einer Reihe von sechs untersuchten Gasen, darunter Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, den größten Einfluss auf den Polymerabbau hat und diesen beschleunigt. Nach dem oben beschriebenen Trend der Parameter würde Sauerstoff demnach zu kleineren Werten von δ führen, wodurch ein Zerfall in der Mitte möglich ist. Eine weitere mögliche Erklärung für die großen Werte von δ ist

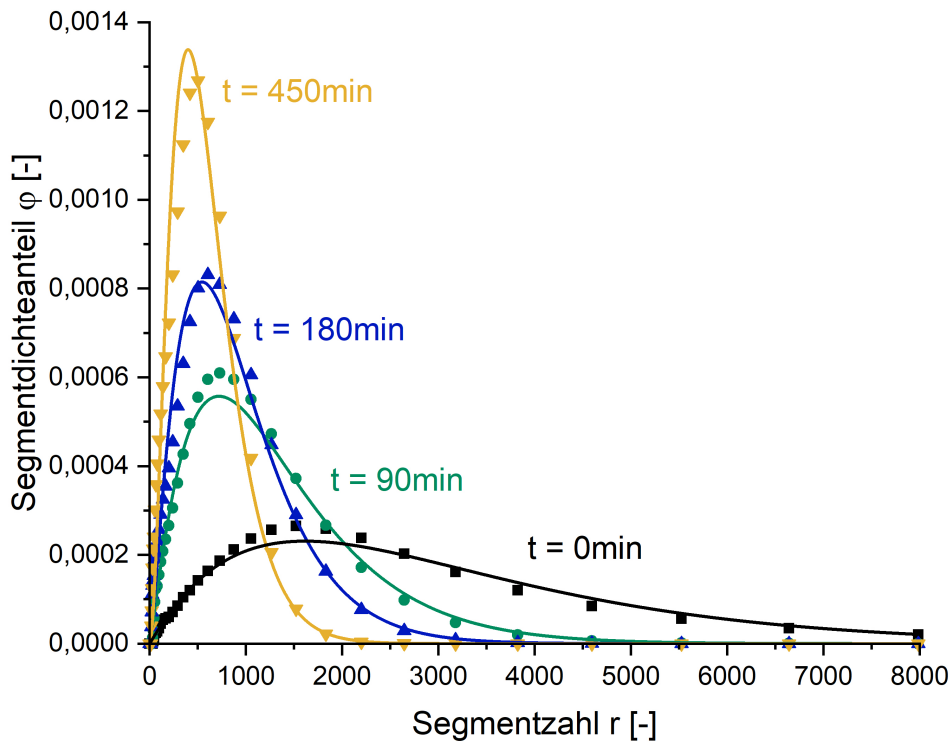


Abbildung 5.27 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Toluol unter Stickstoff bei einer Amplitudenstärke von 50%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.7); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

der Einfluss längerer Beschallungszeiten auf die Anpassung der Parameter des Modells. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die hier verwendete Zerfallsfunktion nicht alle Aspekte des zugrundeliegenden Zerfallsmechanismus beschreibt.

Tabelle 5.4 zeigt, dass r_{lim} , besonders für Systeme mit Kohlenstoffdioxid als Gasatmosphäre, große Werte annimmt. Auffällig ist der sehr hohe Wert von $r_{lim} = 13441$ für das System aus Polystyrol, Toluol unter Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 25%. Wie an Hand der Abbildung 5.28 zu erkennen, kommt es in diesem System bereits nach $t = 90 \text{ min}$ zu keinem signifikanten Abbau mehr. Ein Grund für die großen Werte von r_{lim} bei diesem System könnte sein, dass die Abhängigkeit der Zerfallsfunktion von der Größe der zerfallenden Moleküle zu gering ist, wodurch eine

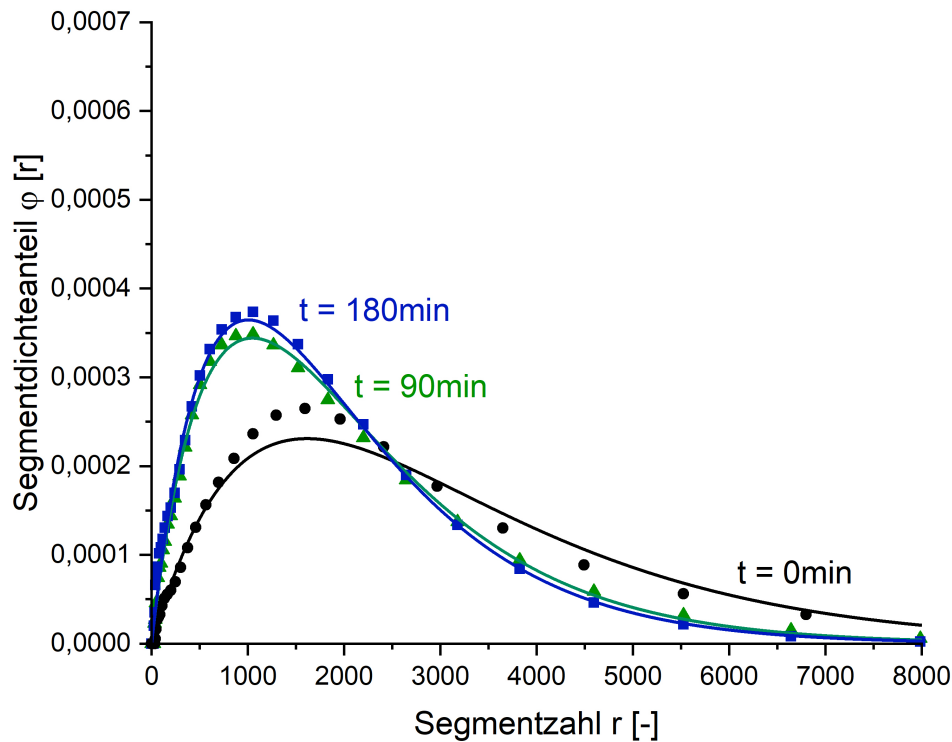


Abbildung 5.28 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Toluol unter Kohlenstoffdioxid bei einer Ultraschallintensität von 25%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.8); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

sehr steile initiale Abbaurate nicht korrekt beschrieben werden kann. Das führt bei der hier verwendeten Zerfallsfunktion zu einem großen Wert für $\alpha = 0,356$, welcher durch einen zu großen Wert von r_{lim} kompensiert wird. Eine mögliche Lösung ist die Verwendung einer Zerfallsfunktion, welche sowohl die limitierende Segmentzahl, als auch einen Potenzansatz berücksichtigt, was zu einem zusätzlichen Parameter und dadurch zwangsweise zu einer besseren Anpassung führt. Da dieses Verhalten für keines der anderen Systeme beobachtet werden kann, ist ein weiterer möglicher Ansatz die Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit des Parameters α . Die gemessenen Temperaturprofile in Kapitel 3.2 zeigen, dass die Temperatur der Lösung während der ersten 15 min ansteigt. Untersuchungen in der Literatur [45] zeigen, dass der Polymerabbau mit steigender Temperatur der Lösung stark abnimmt. Eine Berücksichtigung

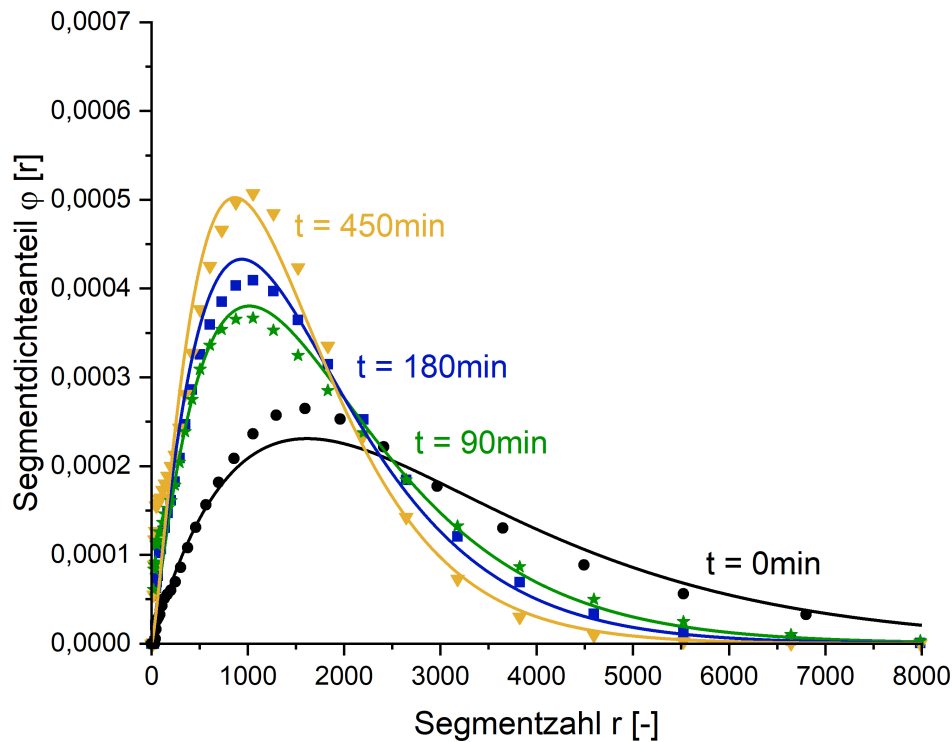


Abbildung 5.29 Zeitliche Entwicklung der Segmentverteilung beim Polymerabbau von Polystyrol in Toluol unter Kohlenstoffdioxid bei einer Ultraschallintensität von 50%. Symbole: experimentelle Messungen (Tabelle 3.9); Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4.

des Temperaturverlaufs würde demnach für eine steilere initiale Abbaurrate sorgen.

Die in dieser Arbeit ermittelten Grenzsegmentzahlen $\bar{r}_{n,\infty}$, Tabelle 5.4, stimmen von der Größenordnung sehr gut mit den von Price und Simth [45] gefundenen überein. Für den Abbau von Polystyrol in Toluol unter Stickstoff, mit einer Ultraschallintensität von $17,4 \frac{W}{cm^2}$, finden Price und Smith [45] eine Grenzsegmentzahl von $\bar{r}_{n,\infty} = 537$, was sehr gut zu der in Tabelle 5.4 angegebenen Segmentzahl von $\bar{r}_{n,\infty} = 456$ bei etwas höherer Ultraschallintensität passt. Für den Abbau unter Kohlenstoffdioxid liegt die in dieser Arbeit ermittelte Grenzsegmentzahl mit $\bar{r}_{n,\infty} = 944$ bei $I_{US} = 18,44 \frac{W}{cm^2}$ (Tabelle 5.4) leicht über der von Price und Smith [45] dokumentierten Segmentzahl von $\bar{r}_{n,\infty} = 864$ bei $I_{US} = 17,4 \frac{W}{cm^2}$.

5.3.2 Einfluss der Gasatmosphäre

Abbildung 5.30 zeigt den Einfluss der Gasatmosphäre auf den Polymerabbau von Polystyrol in den Lösungsmitteln Cyclohexan und Toluol bei einer Amplitudenstärke von 50%.

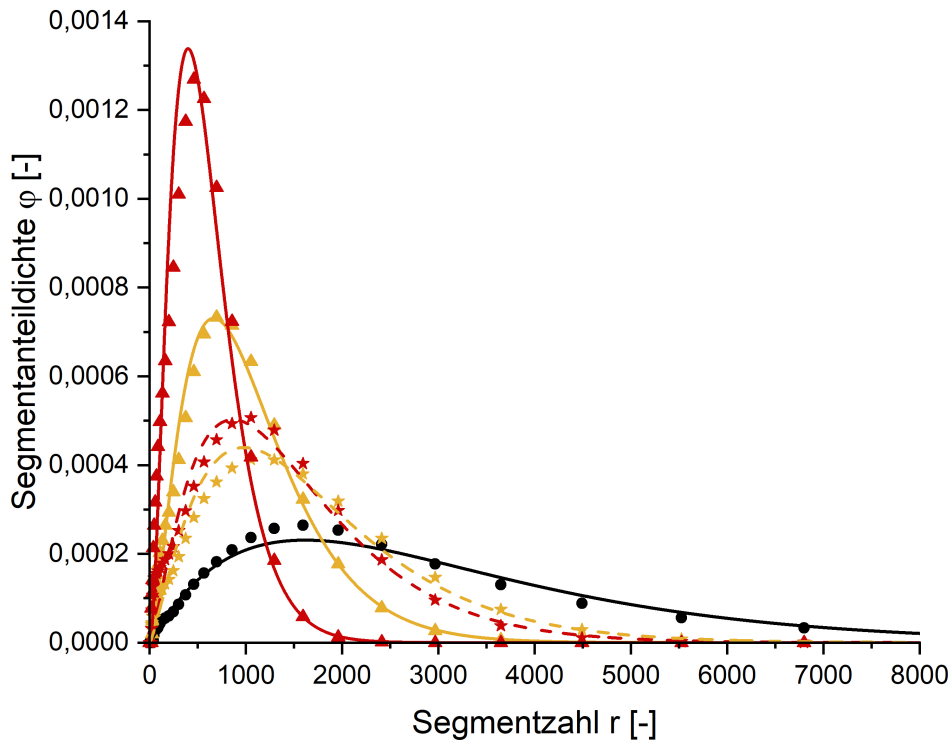


Abbildung 5.30 Einfluss der Gasatmosphäre auf den ultraschallinduzierten Polymerabbau von Polystyrol in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Amplitudenstärke von 50%. Symbole: experimentelle Messungen; Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4. Schwarze Kurve und Symbole: Ausgangsverteilung; gelbe, gestrichelte Kurve und Sterne: Abbau in Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid nach 180 *min*; gelbe, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau in Cyclohexan und Stickstoff nach 180 *min*; rote, gestrichelte Linie und Sterne: Abbau in Toluol und Kohlenstoffdioxid nach 450 *min*; rote, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau in Toluol und Stickstoff nach 450 *min*.

Gezeigt ist der Einfluss den ein Wechsel der Gasatmosphäre von Kohlenstoffdioxid auf

Stickstoff auf die Verteilung nach einer Beschallungszeit von 180 *min* in Cyclohexan, bzw. 450 *min* in Toluol hat. Ein Vergleich der gestrichelten Linien mit den durchgezogenen Linien in Abbildung 5.30 zeigt, dass der Polymerabbau in beiden Lösemitteln schneller unter Stickstoffatmosphäre abläuft, was mit den Beobachtungen in der Literatur [45] konsistent ist. Dabei ist der Einfluss in Toluol stärker ausgeprägt als in Cyclohexan. Abbildung 5.31 zeigt zusätzlich die relative Veränderung der Werte der kinetischen Parameter aus Tabelle 5.4 bei einem Wechsel der Gasatmosphäre von Kohlenstoffdioxid auf Stickstoff beim Abbau in a) Cyclohexan und b) Toluol. Es zeigt sich, dass die Segmentzahl des kleinsten, gerade noch abgebauten Polymermoleküls bei einem Wechsel der Gasatmosphäre von Kohlenstoffdioxid auf Stickstoff sinkt und die Wahrscheinlichkeit für einen Zerfall in der Mitte der Polymerketten zunimmt. Des Weiteren sinkt der Wert von α mit schnellerem Abbau, was jedoch nicht zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten führt, da r_{lim} ebenfalls abnimmt.

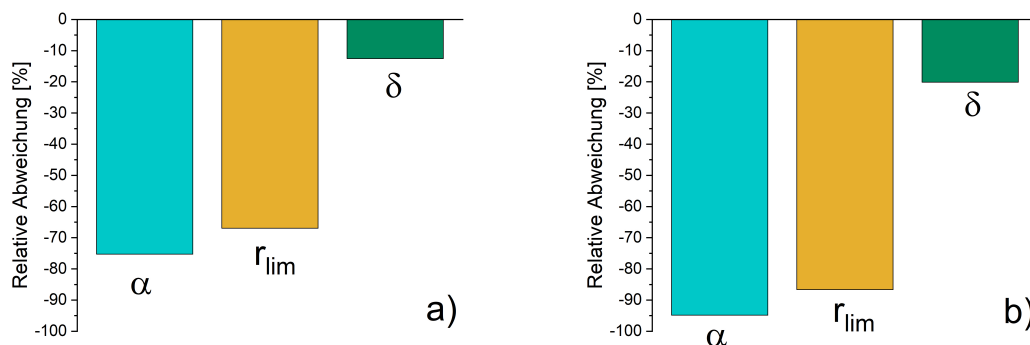


Abbildung 5.31 Relative Veränderung der Parameter des kinetischen Modells, Gl. 4.64 und Gl. 4.65, bei einer Variation der Gasatmosphäre von Kohlenstoffdioxid auf Stickstoff in a) Cyclohexan und b) Toluol bei einer Amplitudenstärke von 50%.

Auf Grund der starken Auswirkung auf den Polymerabbau, lässt sich der Einfluss der Gasatmosphäre am wahrscheinlichsten auf die Gaslöslichkeit zurückführen. An Hand der in Kapitel 5.1 Abbildung 5.8 berechneten ternären Phasengleichgewichte zeigt sich, dass für die initialen experimentellen Bedingungen von $T = 303,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$ und $w_P^L = 2\%w$ die Gaslöslichkeit von Stickstoff in Cyclohexan mit $w_{N_2}^L = 0,000224$ um den Faktor 19 geringer ist als die von Kohlenstoffdioxid. Eine Erklärung zum

Einfluss der Gaslöslichkeit, welche in der Literatur [26, 30] verwendet wird, ist, dass der höhere Anteil an Gas in der Flüssigkeit zu mehr Gas in den gebildeten Blasen führt. Dies führt zu einer Dämpfung der Implosion, die eine Ursache der Kompression der Gasblasen durch die Druckwelle des Ultraschalls ist. Durch diesen Effekt reduzieren sich die durch den Kollaps induzierten Scherkräfte zwischen Lösemittel- und Polymermolekülen, wodurch es zu weniger Polymerabbau kommt. Dieser Effekt kann momentan nicht durch den Modellansatz aus Kapitel 5.2 erklärt werden, da bis dato nur die Blasenbildung in reinem Lösemittel untersucht wurde. Des Weiteren kann die unterschiedliche Druckabhängigkeit der Gaslöslichkeit von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid relevant sein. Abbildung 5.8 zeigt, dass die Gaslöslichkeit von Kohlenstoffdioxid mit steigendem Druck deutlich stärker steigt als die von Stickstoff. Dadurch ist beim Abbau unter Kohlenstoffdioxid mehr Gas in den lokalen Bereichen der Flüssigkeit gelöst, was zu einer höheren Mobilität der Polymerketten führt. Dieser Effekt führt dazu, dass die Scherkräfte auf die Polymere reduziert werden. Der Unterschied in den Oberflächenspannungen zwischen dem binären System aus Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid, Abbildung 5.3 und dem System aus Cyclohexan und Stickstoff, Abbildung 5.5 ist zu gering, um den Einfluss der Gasatmosphäre zu erklären. Für eine Temperatur von $T = 303,15 \text{ K}$ und einen Massenanteil an Gas in Cyclohexan von $w_{Gas}^L = 0,05$ ist die Oberflächenspannung im System mit Kohlenstoffdioxid nur um den Faktor 0,38 größer als im System mit Stickstoff.

5.3.3 Einfluss der Amplitudenstärke

Abbildung 5.32 zeigt den Einfluss der Amplitudenstärke auf den Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter zwei verschiedenen Gasatmosphären nach einer Beschallungsdauer von 180 *min*. Die Verwendung der Amplitudenstärke als Maß der in die Lösung eingetragenen Energie hat, gegenüber der Angabe der Ultraschallintensität den Vorteil, dass diese nicht vom untersuchten Stoffsystem abhängig ist und direkt über den Ultraschallgenerator eingestellt werden kann. Dadurch ist die Amplitudenstärke ebenfalls unabhängig von den durch Abbau induzierten Veränderungen in der Lösung, wie z.B. die Reduktion der Viskosität. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Ergebnissen aus der Literatur [45] wurden die Ultraschallintensitäten mit Gl. 3.1 über den initialen gemessenen Temperaturanstieg berechnet (Tabelle 5.4).

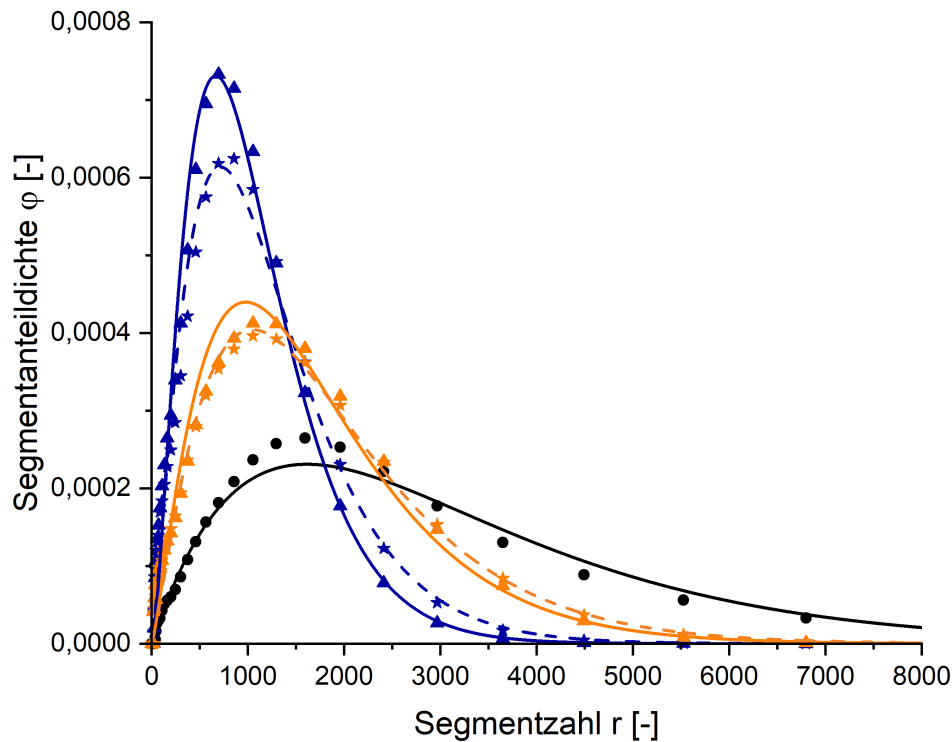


Abbildung 5.32 Einfluss der Amplitudenstärke auf den ultraschallinduzierten Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter zwei verschiedenen Gasatmosphären nach einer Beschallungsdauer von 180 *min*. Symbole: experimentelle Messungen; Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung (Gl. 4.6) und den Parametern aus Tabelle 5.4. Schwarze Kurve und Symbole: Ausgangsverteilung; orange, gestrichelte Linie und Sterne: Abbau unter Kohlenstoffdioxid bei 25% Ultraschallintensität; orange, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau unter Kohlenstoffdioxid bei 50% Ultraschallintensität; blaue, gestrichelte Linie und Sterne: Abbau unter Stickstoff bei 25% Ultraschallintensität; blaue, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau unter Stickstoff bei 50% Ultraschallintensität.

Ein Vergleich der blau gestrichelten mit der blauen durchgezogenen Kurve in Abbildung 5.32 zeigt, dass der Polymerabbau in Cyclohexan unter Stickstoffatmosphäre bei einer Verdopplung der Amplitudenstärke schneller abläuft. Diese Beobachtung deckt sich mit der allgemeinen Beobachtung in der Literatur [26, 30], wonach eine höhere Ultraschallintensität zu mehr Energieeintrag und schnellerem Abbau führt. Ein Ver-

gleich der orangenen Kurven in Abbildung 5.32 zeigt, dass der Polymerabbau von Polystyrol in Cyclohexan unter Kohlenstoffdioxid nach 180 *min* nahezu unabhängig von der Ultraschallamplitude ist. Da hier ebenfalls der Energieeintrag in die Lösung steigt, muss ein gegenläufiger Effekt, bisher unbekannter Natur, den Einfluss der Amplitudenstärke kompensieren. Eine Erhöhung der Amplitudenstärke führt nach Gl. 4.79 zu einer höheren Druckamplitude des Ultraschalls. Dadurch erhöht sich die Kavitationsintensität welche unter anderem durch die Anzahl an Gasblasen charakterisiert ist. Für reines Cyclohexan kann dieser Effekt an Hand von Abbildung 5.18 erklärt werden, wonach die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für die Blasenbildung mit der Druckamplitude steigt, was zu mehr Bereichen in der Flüssigkeit führt, in denen es zur Blasenbildung kommen kann. Zwei gegenläufige Effekte erklären auch den in Abbildung 5.33 gezeigten Effekt auf die Parameter. In Abbildung 5.33 b) kann trotz geringer Veränderung der experimentellen Segmentverteilung ein Einfluss auf die Parameter beobachtet werden.

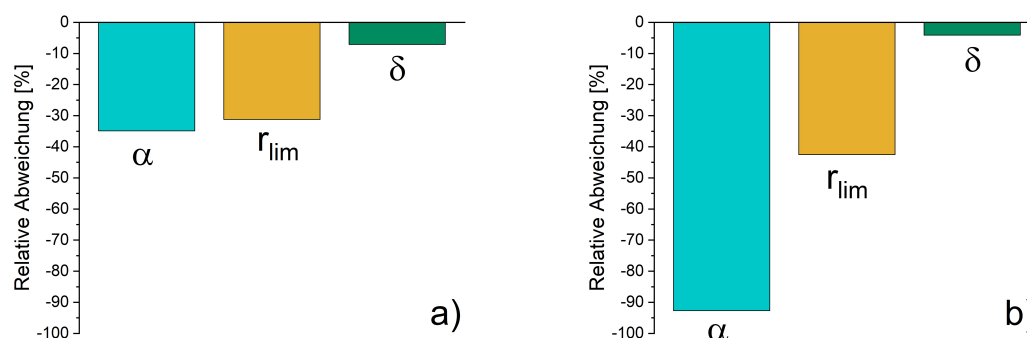


Abbildung 5.33 Relative Veränderung der Parameter des kinetischen Modells, Gl. 4.64 und Gl. 4.65, bei einer Erhöhung der Amplitudenstärke von 25% auf 50% in zwei unterschiedlichen Systemen. Für den Abbau von Polystyrol in a) Cyclohexan+Stickstoff; b) Cyclohexan+Kohlenstoffdioxid.

5.3.4 Einfluss des Lösemittels

Abbildung 5.34 zeigt den Einfluss des Lösemittels auf den Abbau von Polystyrol unter zwei verschiedenen Gasatmosphären bei einer Amplitudenstärke von 50% und einer Beschallungsdauer von $t = 180 \text{ min}$. Da je eine Farbe für ein Lösungsmittel steht

und die gestrichelten Kurven für Stickstoff bzw. die durchgezogenen Kurven für Kohlenstoffdioxid, zeigt ein Vergleich der gestrichelten Kurven mit den durchgezogenen Kurven in Abbildung 5.34, dass der Einfluss des Lösemittels auf den Polymerabbau von der Gasatmosphäre abhängt.

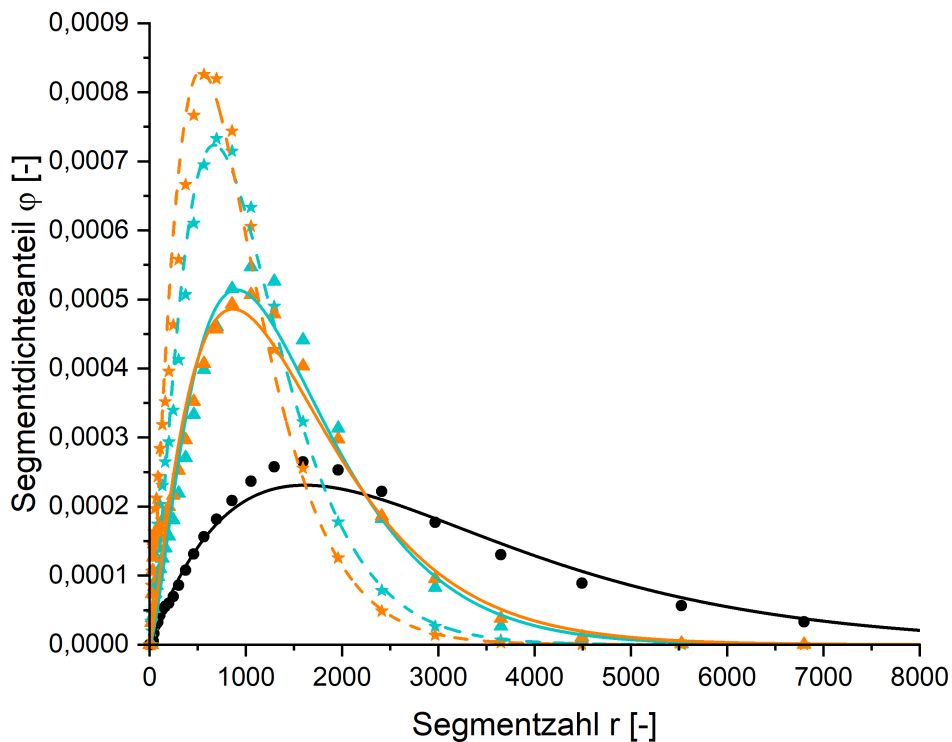


Abbildung 5.34 Einfluss des Lösemittels auf den Abbau von Polystyrol nach einer Beschallungsdauer von 180 *min* unter verschiedenen Gasatmosphären bei einer Amplitudenstärke von 50%. Symbole: experimentelle Messungen; Linien: Modellierte Verteilungen berechnet mit Gl. 4.64 und Gl. 4.65 sowie der SF-Verteilung Gl. 4.6 und den Parametern aus Tabelle 5.4. Schwarze Symbole und Kurve: Ausgangsverteilung; orange, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau in Toluol und Kohlenstoffdioxid; türkise, durchgezogene Linie und Dreiecke: Abbau in Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid; türkise, gestrichelte Linie und Sterne: Abbau in Cyclohexan unter Stickstoff; orange, gestrichelte Linie: Abbau in Toluol und Stickstoff.

Dabei ist zu beobachten, dass im Falle der Stickstoffatmosphäre ein schnellerer Abbau in Toluol beobachtet werden kann, während unter Kohlenstoffdioxid der Polymer-

abbau in Cyclohexan schneller verläuft. Dieser, in der Literatur noch nicht dokumentierte Einfluss, lässt sich ebenfalls an Hand der Parameter beobachten. Abbildung 5.35 zeigt die relative Veränderung der Werte der kinetischen Parameter bei einer Veränderung des Lösemittels von Cyclohexan auf Toluol unter a) Stickstoffatmosphäre und b) Kohlenstoffdioxidatmosphäre bei einer Amplitudenstärke von 50%. Für eine Veränderung des Lösemittels von Cyclohexan auf Toluol kann unter Stickstoffatmosphäre eine Reduktion der kinetischen Parameter beobachtet werden, während unter Kohlenstoffdioxid eine Erhöhung der Werte der Parameter beobachtet wird.

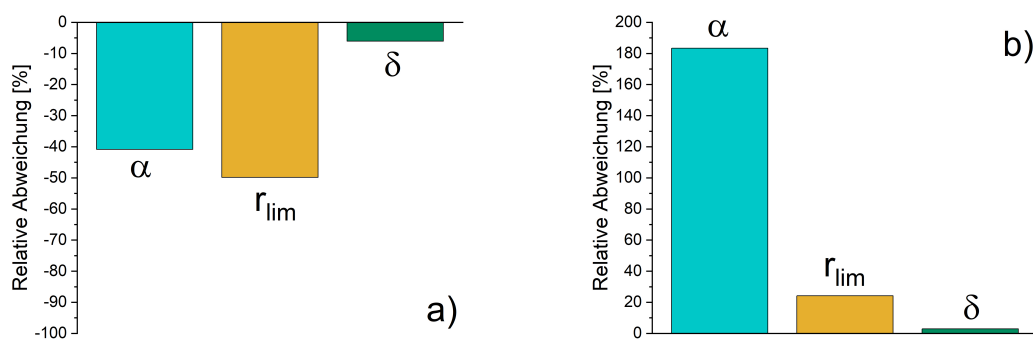


Abbildung 5.35 Relative Veränderung der Parameter des kinetischen Modells, Gl. 4.64 und Gl. 4.65, bei einer Variation des Lösemittels von Cyclohexan auf Toluol unter a) Stickstoff und b) Kohlenstoffdioxid bei einer Amplitudenstärke von 50%.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Transformation der petrochemischen Industrie von einer linearen zu einer Kreislaufwirtschaft erfordert die Entwicklung neuer Recyclingverfahren. Diese Verfahren können auf einer gezielten Depolymerisation basieren, bei der Polymerabfälle durch Polymerabbau in Produkte umgewandelt werden, die wieder als Ausgangsstoffe für die petrochemische Industrie Verwendung finden können. Der ultraschallinduzierte Abbau von Polymeren in Lösung bietet die Möglichkeit, Segmentverteilungen von Polymeren gezielt zu beeinflussen, was maßgeschneiderte Verteilungen ermöglicht. Dafür ist ein fundiertes Verständnis des Zerfallsmechanismus, sowie der Einfluss der Prozessparameter auf diesen erforderlich. Der Kavitationsprozess, welcher die Bildung von Gasblasen und deren Interaktion mit der Ultraschallwelle beschreibt, stellt die Ursache für den Polymerabbau dar, und ist daher ebenfalls zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wurden Beiträge zur Modellierung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus geleistet, welche zum Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus beitragen und dabei helfen, die wichtigen Einflussgrößen auf diesen zu identifizieren. Auf Basis der kontinuierlichen Kinetik wurde ein kinetisches Modell weiterentwickelt, welches erstmalig in der Lage ist, den zeitlichen Verlauf der Segmentverteilung der Polymere während des Abbaus zu beschreiben. Dafür wurde eine neue Zerfallsfunktion $\kappa(r', r)$ angewendet, welche den Polymerabbau in Abhängigkeit der drei Parameter α , r_{lim} und δ beschreibt. r_{lim} ist die Segmentzahl des kleinsten, gerade noch abgebauten Polymers, während der Parameter δ beschreibt, ob Polymere mit höherer Wahrscheinlichkeit in der Mitte oder am Rand zerfallen. α stellt einen Vorfaktor dar. Das Modell wurde an Hand von experimentellen Messdaten, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben worden sind, validiert. Dazu wurde ein experimenteller Versuchsstand für die Untersuchung des ultraschallinduzierten Polymerabbaus entwickelt und in Be-

trieb genommen. Untersucht wurde der Abbau von Polystyrol in Cyclohexan und Toluol, unter den Gasatmosphären Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, bei variierenden Amplitudenstärken des Ultraschalls. Während es für den Abbau von Polystyrol in Toluol in der Literatur bereits systematische Untersuchungen gibt, sind diese in Systemen mit Cyclohexan als Lösungsmittel in der Literatur bis dato nicht vorhanden gewesen. Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Messungen stimmen gut mit den gemessenen Werten aus der Literatur überein. Die Parameter des kinetischen Modells ergeben sich durch Anpassung an die zeitlichen Verläufe der Momente der Verteilung. Es konnte gezeigt werden, dass das Modell die experimentellen Daten in Form der zeitlichen Entwicklung der gemessenen Segmentverteilungen sehr gut beschreiben kann.

In dieser Arbeit wurden erstmalig systematische Untersuchungen zum Einfluss der Systemparameter wie Gasatmosphäre, Amplitudenstärke und Lösemittel auf die Parameter eines kinetischen Modells durchgeführt, welches auf der kontinuierlichen Kinetik basiert. Es konnte gezeigt werden, dass der Polymerabbau von Polystyrol unter Stickstoffatmosphäre schneller verläuft als unter Kohlenstoffdioxid und dass ein Wechsel der Gasatmosphäre dazu führt, dass auch kleinere Polymere abgebaut werden und dies mit höherer Wahrscheinlichkeit in der Mitte der Polymerkette. Die gleichen Effekte konnten für den Einfluss höherer Amplitudenstärken beobachtet werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Einfluss des Lösemittels auf den Polymerabbau von der Gasatmosphäre abhängig ist. Unter Kohlenstoffdioxid konnte ein schnellerer Abbau in Cyclohexan beobachtet werden, während der Abbau unter Stickstoff schneller in Toluol verläuft. Dieser in der Literatur noch nicht dokumentierte Kreuzeinfluss zeigt die Relevanz der thermodynamischen Umgebung auf den Polymerabbau.

In dieser Arbeit wurde mit der Berechnung der ternären Phasengleichgewichte, sowie der Oberflächenspannungen der untersuchten Systeme mit Cyclohexan ein thermodynamischer Rahmen geschaffen, durch den die Einflüsse auf den Polymerabbau interpretiert werden konnten. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte dabei mit der Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe (SL-EOS), während die Berechnung der Oberflächenspannung mit einer Kombination aus Dichtegradiententheorie (DGT)

und SL-EOS erfolgte. In den Fällen, in denen experimentelle Daten in der Literatur vorhanden waren, wurden die Phasengleichgewichte und Oberflächenspannungen mit diesen validiert. Die modellierten, binären VLEs von Cyclohexan und Stickstoff, bzw. Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, besonders für die Bereiche, die den Betriebspunkten der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche entsprechen. Die modellierten Oberflächenspannungen im binären System aus Cyclohexan und Kohlenstoffdioxid zeigen im untersuchten Bereich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit gemessenen Oberflächenspannungen.

In dieser Arbeit wurde mit der Entwicklung eines Modells begonnen, dass die ultraschallinduzierte Blasenbildung in Reinstoffen beschreibt. Als erster Schritt für die Entwicklung dieses Modells wurde die Blasenbildung in reinem Cyclohexan im Rahmen der homogenen Keimbildungstheorie untersucht. Hierfür wurde zuerst die Wellenausbreitung in Cyclohexan mit den linearen Wellengleichungen berechnet. Der daraus resultierende Ultraschallpfad in der Flüssigkeit ist charakterisiert durch den Druck $p^L(t, x)$, die Dichte $\rho^L(t, x)$ und die Temperatur $T^L(t, x)$ in Abhängigkeit des Ortes x und der Zeit t . Ausgehend vom Ultraschallpfad, konnte dann der Radius kritischer Gasblasen und der Boltzmannfaktor in Abhängigkeit von Zeit und Ort berechnet werden. Letzterer beschreibt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Gasblase. Die Berechnung der Eigenschaften der Gasblasen, wie Radius und Bildungsenergie, erfolgte unter Verwendung der DGT in sphärischen Koordinaten. Dadurch konnten Annahmen der klassischen Keimbildungstheorie vermieden werden, was eine Berechnung der Eigenschaften der Gasblasen im gesamten metastabilen Bereich ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl eine höhere Druckamplitude, als auch eine höhere Ausgangstemperatur der Flüssigkeit zu einer höheren thermodynamischen Wahrscheinlichkeit für Blasenbildung, bzw. zu kleineren kritischen Radien der Gasblasen führt.

Das weiterführende Ziel, ist die Verknüpfung des kinetischen Modells für den Polymerabbau mit einem Modell für den Kavitationsprozess. Hier gehören neben der ultraschallinduzierten Blasenbildung auch das Blasenwachstum, sowie eine Möglichkeit zur

Beschreibung des Energietransfers von der Gasblase in die Flüssigkeit dazu. Eine direkte Möglichkeit zur Verbesserung des in dieser Arbeit entwickelten Modells für die ultraschallinduzierte Blasenbildung, ist die Verwendung eines komplexeren Ansatzes zur Beschreibung der Wellenausbreitung, in dem auch nicht-lineare Effekte sowie eine Dämpfung der Ultraschallwelle berücksichtigt werden. Des Weiteren kann auf Basis der hier berechneten Phasengleichgewichte und Oberflächenspannungen, die Blasenbildung in binären Gas-Lösemittel Systemen untersucht werden. Ebenfalls in Zukunft erforderlich, ist die Erhebung weiterer Messdaten für den Aufbau einer verlässlichen Datenbasis.

Literatur

- [1] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, **2014**.
- [2] S. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, *Journal of Environmental Management* **2017**, *197*, 177.
- [3] P. Europe, *Plastics - The facts 2022*, **2022**.
- [4] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosir, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **2009**, *364*, 2115.
- [5] I. Ignatyev, W. Thielemans, V. Beke, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1579.
- [6] K. Ragaert, L. Delva, K. V. Geem, *Waste Management* **2017**, *69*, 24.
- [7] F. L. Mantia, *Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste*, ChemTech Publishing, **1996**.
- [8] A. Rahimi, J. Garcia, *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 1.
- [9] T. Thiounn, R. Smith, *Journal of Polymer Science* **2020**, *58*, 1347.
- [10] M. Jagtap, *International Journal on Recent Technologies in Mechanical and Electrical Engineering* **2015**, *2*, 120.
- [11] M. Abbas-Abadi, M. Haghghi, H. Yeganeh, *Fuel Processing Technology* **2013**, *109*, 90.
- [12] A. Demirbas, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *72*, 97.
- [13] A. Aboulkas, T. Makayssi, L. Bilali, K. E. Harfi, M. Nadifiyine, M. Benchanaa, *Fuel Processing Technology* **2012**, *96*, 209.
- [14] S. Singh, C. Wu, P. Williams, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *94*, 99.

- [15] R. Miandad, M. Barakat, A. Aburiazaiza, M. Rehan, A. Nizami, *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, *102*, 822.
- [16] S. Shaha, Z. Khana, I. Rajaa, Q. Mahmooda, Z. Bhattia, J. Khana, A. Farooqa, N. Rashida, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 15.
- [17] M. Stelmachowski, K. Slowinski, *Chemical and Process Engineering* **2012**, *33*, 185.
- [18] B. Daglenand, D. Tyler, *Green Chemistry Letters and Reviews* **2010**, *3*, 69.
- [19] J. Shang, M. Chai, Y. Zhu, *Environmental Science and Technology* **2003**, *37*, 4494.
- [20] K. Aishwarya, N. Sindhu, *Procedia Technology* **2016**, *25*, 990.
- [21] M. Nikje, M. Askarzadeh, *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology* **2013**, *29*, 169.
- [22] E. Bäckström, K. Odelius, M. Hakkarainen, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 14814.
- [23] S. Vijayalakshmi, G. Madras, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *84*, 341.
- [24] G. Sivalingam, S. Vijayalakshmi, G. Madras, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2004**, *43*, 7702.
- [25] G. Madras, S. Chattopadhyay, *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *73*, 33.
- [26] G. Price, P. Smith, *Polymer International* **1991**, *24*, 159.
- [27] A. Grönroos, P. Pirkonen, O. Ruppert, *Ultrasonics Sonochemistry* **2004**, *11*, 9.
- [28] J. Chakraborty, J. Sarkar, R. Kumar, G. Madras, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *85*, 555.
- [29] J. Zhou, T. Hsu, J. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, 1.
- [30] A. Basedow, K. Ebert, *Advances in Polymer Science* **1977**, *22*, 83.

- [31] A. Akyüz, H. Catalgil-Giz, A. Giz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 801.
- [32] F. Young, *Cavitation*, Imperial College Press, **1999**.
- [33] G. Price, P. West, P. Smith, *Ultrasonics Sonochemistry* **1994**, *1*, 51.
- [34] E. Flosdorf, L. Chambers, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 3051.
- [35] A. Gyorgy, *Nature* **1933**, *131*, 278.
- [36] G. Schmid, O. Rommel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1939**, *185*, 97.
- [37] L. Bergmann, *Der Ultraschall*, Hirzel-Verlag, **1956**.
- [38] G. Wilke, K. Altenburg, *Plaste und Kautschuk* **1956**, *3*, 219.
- [39] G. Wilke, K. Altenburg, *Plaste und Kautschuk* **1956**, *3*, 257.
- [40] A. Weissler, *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 171.
- [41] A. Weissler, *Journal of Applied Physics* **1951**, *23*, 270.
- [42] El'Piner, *Ultrasound: Physical, Chemical and Biological Effects*, Consultants Bureau Inc., **1964**.
- [43] A. Basedow, K. Ebert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1975**, *176*, 745.
- [44] P. Glynn, B. Van der Hoff, *Journal of Macromolecular Science* **1974**, *A8*, 429.
- [45] G. Price, P. Smith, *Polymer* **1993**, *34*, 4116.
- [46] G. Price, P. Smith, *European Polymer Journal* **1993**, *29*, 419.
- [47] J. Lenhardt, A. Black Ramirez, B. Lee, T. Kouznetsova, S. Craig, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6396.
- [48] B. El'tsefon, A. Berlin, *Polymer Science USSR* **1964**, *5*, 668.
- [49] B. Noltingk, E. Neppiras, *Proceedings of the Physical Society* **1950**, *63B*, 674.
- [50] R. Apfel, *Ultrasonics* **1984**, *22*, 167.
- [51] H. Jellinek, *Journal of Polymer Science* **1959**, *37*, 485.
- [52] G. Schmid, W. Poppe, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1949**, *53*, 28.

- [53] M. Mostafa, *Journal of Polymer Science* **1958**, *33*, 311.
- [54] S. Malhotra, *Journal of Macromolecular Science and Chemistry* **1986**, *A23*, 729.
- [55] B. Thomas, W. Alexander, *Journal of Polymer Science* **1957**, *25*, 285.
- [56] G. Schmid, E. Beuttenmüller, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1944**, *50*, 209.
- [57] H. Jellinek, H. Brett, *Journal of Polymer Science* **1956**, *21*, 535.
- [58] H. Jellinek, H. Brett, *Journal of Polymer Science* **1954**, *13*, 111.
- [59] H. Melville, A. Murray, *Journal of Polymer Science* **1950**, *46*, 996.
- [60] B. Noltingk, E. Neppiras, *Proceedings of the Physical Society* **1951**, *64B*, 1032.
- [61] S. Akbulatov, R. Boulatov, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1422.
- [62] W. Kuhn, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1930**, *63*, 1503.
- [63] E. Montroll, R. Simha, *Journal of Chemical Physics* **1940**, *8*, 721.
- [64] A. Basedow, K. Ebert, H. Ederer, *Macromolecules* **1978**, *11*, 774.
- [65] M. Ballauff, B. Wolf, *Macromolecules* **1981**, *14*, 654.
- [66] O. Saito, *Journal of the Physical Society of Japan* **1958**, *13*, 198.
- [67] H. Kehlen, M. Rätzsch, J. Bergmann, *Chemical Engineering Science* **1988**, *43*, 609.
- [68] R. Ziff, E. McGrady, *Journal of Physics A* **1985**, *187*, 3027.
- [69] R. Ziff, E. McGrady, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2513.
- [70] R. Ziff, *Journal of Physics A* **1991**, *24*, 2821.
- [71] D. Browarzik, A. Koch, *Journal of Macromolecular Science* **1996**, *A33*, 1633.
- [72] T. Reiji, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1982**, *14*, 259.
- [73] M. Pedersen, W. Kay, H. Hershey, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1975**, *7*, 1107.
- [74] J. Zimmermann, D. Kruppa, M. Fischlschweiger, S. Beuermann, S. Enders, *Chemie Ingenieur Technik* **2021**, *93*, 289.

- [75] M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer Spektrum, **2014**.
- [76] M. Rätzsch, H. Kehlen, *Fluid Phase Equilibria* **1983**, *14*, 225.
- [77] G. Schulz, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1939**, *45*, 325.
- [78] P. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 3083.
- [79] I. Sanchez, R. Lacombe, *Nature* **1974**, *252*, 381.
- [80] I. Sanchez, R. Lacombe, *Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80*, 2352.
- [81] I. Sanchez, R. Lacombe, *Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80*, 2568.
- [82] I. Sanchez, R. Lacombe, *Macromolecules* **1978**, *11*, 1145.
- [83] J. Gross, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, *168*, 183.
- [84] J. Gross, G. Sadowski, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 1244.
- [85] P. Flory, *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 660.
- [86] P. Flory, *Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51.
- [87] M. Huggins, *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 440.
- [88] M. Huggins, *Journal of Physical Chemistry* **1942**, *46*, 151.
- [89] D. Browarzik, *Journal of Macromolecular Science* **1997**, *A34*, 397.
- [90] R. Bahita, C. Davis, *Mathematical Association of America* **2000**, *107*, 353.
- [91] T. Leighton, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **2007**, *93*, 3.
- [92] N. Fletcher, *American Journal of Physics* **1974**, *42*, 487.
- [93] T. Rossing, *Handbook of Acoustics*, Springer, **2007**.
- [94] J. D. van der Waals, Diss., **1873**.
- [95] J. Cahn, J. Hilliard, *Journal of Chemical Physics* **1958**, *28*, 258.
- [96] C. Poser, I. Sanchez, *Macromolecules* **1981**, *14*, 361.
- [97] P. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, **1996**.

- [98] J. Lutsko in *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth*, Springer International Publishing, **2017**, S. 25.
- [99] K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 124702.
- [100] A. Malijevsky, G. Jackson, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 46412.
- [101] D. Oxtoby, R. Evans, *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 7521.
- [102] A. Yang, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 2082.
- [103] J. Hraby, D. Labetski, E. van Dongen, *Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 164720.
- [104] J. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Dover Publications, Inc, **1982**.
- [105] H. William, S. Teukolsky, W. Vetterling, B. Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, **2007**.
- [106] F. Kanwal, J. Liggat, R. Pethrick, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *68*, 445.
- [107] R. Hariharan, B. Freeman, R. Carbonella, G. Sarti, *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *83*, 407.
- [108] M. Kiszka, M. Meilchen, M. McHugh, *Polymer Science* **1988**, *36*, 583.
- [109] C. Wohlfarth, B. Wohlfarth, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 16 Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, in Landoldt-Börnstein, New Series Group IV Physical Chemistry*, Springer Verlag, **1997**.
- [110] V. Baidakov, A. Kaverin, V. Andbaeva, *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *270*, 116.
- [111] G. Muratov, V. Skripov, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **1982**, *20*, 596.
- [112] S. Stephan, S. Becker, K. Langenbach, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *518*, 112583.

- [113] S. Stephan, F. Fleckenstein, H. Hasse, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2024**, *69*, 590.
- [114] J. Gross, *American Institute of Chemical Engineers* **2005**, *51*, 2556.
- [115] C. Wohlfarth, *CRC handbook of thermodynamics data of polymer solutions at elevated pressures*. CRC Press, **2005**.
- [116] A. Crisciu, S. Sima, A. Deaconu, A. Chirila, D. Deaconu, D. Secuianu, *Revista de Chimie* **2016**, *67*, 1984.
- [117] N. Nagarajan, R. Robinson Jr., *Journal of Chemical and Engineering Data* **1987**, *32*, 369.
- [118] S. Shibata, S. Sandler, *Journal of Chemical and Engineering Data* **1989**, *34*, 419.
- [119] R. Krenz, T. Laursen, R. Heidemann, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10163.
- [120] M. Williams, J. Dickmann, J. Hassler, E. Kiran, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 8748.
- [121] Lüdecke, Lüdecke, *Thermodynamik*, Springer, **2000**.
- [122] A. Shchemelev, V. Samuilov, N. Golubeva, O. Poddubskii, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* **2021**, *94*, 509.

1. Anhang

Vergleich Zerfallsfunktion

In Kapitel 4.3.1 wurde durch Gl. 4.51 bereits der Zusammenhang zwischen δ_1 und β_1 gezeigt. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich Gl. 4.67 und Gl. 4.68 in die Gleichungen (11) und (12) aus [71] überführen lassen. Da die Zerfallsfunktion aus [71] nicht normiert ist gelten die folgenden Beziehungen zwischen den Parametern:

$$\alpha_3 = \alpha_1 \left(1 - \frac{\beta_1}{6}\right) \quad (\text{A.1})$$

$$\epsilon_3 = \epsilon_1 + 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\delta_3 = \frac{\frac{1}{3} - \frac{\beta_1}{20}}{1 - \frac{\beta_1}{6}} \quad (\text{A.3})$$

Einsetzen von Gl. A.1 - A.3 in Gl. 4.67 liefert:

$$\frac{d\bar{r}_n}{dt} = -\frac{\alpha_1}{2} \left(1 - \frac{\beta_1}{6}\right) \bar{r}_n^{(\epsilon_1+2)} U^{\epsilon_1} \frac{\Gamma(\epsilon_1 + 1 + \frac{1}{U})}{\Gamma(1 + \frac{1}{U})} \quad (\text{A.4})$$

was Gl. (11) in [71] entspricht. Einsetzen von Gl. A.1 - A.3 in Gl. 4.68 liefert

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \alpha_1 \left(1 - \frac{\beta_1}{6}\right) \bar{r}_n^{\epsilon_1+1} \frac{\Gamma(\frac{1}{U} + \epsilon_1 + 1)}{\Gamma(\frac{1}{U})} U^{\epsilon_1+1} \left[\left(2 \frac{\frac{1}{3} - \frac{\beta_1}{20}}{1 - \frac{\beta_1}{6}} - 1\right) (1 + (\epsilon_1 + 1)U + U)(1 + (\epsilon_1 + 1)U) + 1 + U \right] \quad (\text{A.5})$$

Umformung ergibt:

$$\frac{dU}{dt} = \underbrace{\alpha_1 \bar{r}_n^{\epsilon_1+1} U^{\epsilon_1} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{U} + \epsilon_1 + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{U} + 1\right)}}_{C_1} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta_1}{6}\right) \left[\left(2^{\frac{1}{3} - \frac{\beta_1}{20}} - 1\right) (1 + (\epsilon_1 + 1)U + U)(1 + (\epsilon_1 + 1)U) + 1 + U \right] \quad (\text{A.6})$$

Umformung ergibt mit $C_2 = 1 - \frac{3\beta_1}{20}$ und $C_3 = 1 - \frac{\beta_1}{6}$:

$$\frac{dU}{dt} = C_1 \frac{1}{2} C_3 \left[\left(\frac{2C_2}{3C_3} - 1\right) (1 + (\epsilon_1 + 1)U + U)(1 + (\epsilon_1 + 1)U) + 1 + U \right] \quad (\text{A.7})$$

$$\left[\left(1 - \frac{3C_3}{2C_2}\right) (1 + 3U + 2\epsilon_1 U + 3\epsilon_1 U^2 + 2U^2 + \epsilon_1^2 U^2) + \frac{\frac{3}{2}C_3(I + U)}{C_2} \right] \frac{dU}{dt} = C_1 \frac{1}{3} C_2 \quad (\text{A.8})$$

$$\left[1 + U \left(\frac{3C_2 + 2\epsilon_1 C_2 - \frac{9}{2}C_3 - 3C_3\epsilon_1 + \frac{3}{2}C_3}{C_2} \right) + U^2 \left(\frac{(\epsilon_1 + 1)(\epsilon_1 + 2)(C_2 - \frac{3}{2}C_3)}{C_2} \right) \right] \frac{dU}{dt} = C_1 \frac{1}{3} C_2 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\alpha_1}{3} \left(1 - \frac{3\beta_1}{20}\right) \bar{r}_n^{\epsilon_1+1} U^{\epsilon_1} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{U} + \epsilon_1 + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{U} + 1\right)} \left[1 + \frac{\frac{\beta_1}{20} - \epsilon_1 \left(1 - \frac{\beta_1}{5}\right)}{1 - \frac{3\beta_1}{20}} U - \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_1 + 1)(\epsilon_1 + 2) \left(1 - \frac{\beta_1}{5}\right)}{1 - \frac{3\beta_1}{20}} U^2 \right] \quad (\text{A.10})$$

was Gl. (12) in [71] entspricht.