

Anlagensicherheit

# Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme



R 008

DGUV Information 213-097

Stand: Mai 2015

Zusammengestellter Auszug

Umfang: 39 Seiten

Alle Rechte vorbehalten.



Jedermann Verlag GmbH  
Postfach 10 31 40  
69021 Heidelberg  
Telefon 06221 1451-0  
Telefax 06221 27870  
E-Mail: [support@jedermann.de](mailto:support@jedermann.de)  
[www.jedermann.de](http://www.jedermann.de)

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Diese Schrift wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Unfallversicherungsträger vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer/innen nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede.

**Ausgabe 5/2015**

© Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Heidelberg  
Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit ausdrücklicher Genehmigung.

# Inhalt

<b>1 Anwendungsbereich</b>	<b>4</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Klassifikation von Polyreaktionen	5
2.2 Besonderheiten der Reaktionstechnik von Polyreaktionen	6
2.3 Die Wärmebilanz von Polyreaktionen	8
2.4 Ermittlung der Reaktionsenthalpie bei Polyreaktionen	8
2.5 Abführung der Reaktionswärme bei Polyreaktionen	10
2.6 Mischphänomene bei Polyreaktionen	11
2.7 Viskositätsphänomene bei Massepolymerisationen	12
2.8 Der Trommsdorff-Effekt	14
2.9 Weitere Besonderheiten bei Polyreaktionen	15
<b>3 Monomere und andere reaktive Komponenten</b>	<b>16</b>
3.1 Intraspezies-reaktive Komponenten	16
3.2 Interspezies-reaktive Komponenten	18
3.3 Weitere reaktive Komponenten	19
<b>4 Initiatoren, Katalysatoren und weitere Hilfsstoffe</b>	<b>20</b>
4.1 Radikalbildende Initiatoren	20
4.2 Redox-Initiatoren	20
4.3 Katalysatoren	21
4.4 Aktivatoren und Promotoren, Kettenlängen- und Reaktionsgeschwindigkeitsregler	21
4.5 Sonstige Hilfsstoffe	22
<b>5 Vormischung/Formulierung</b>	<b>23</b>
5.1 Vormischung/Formulierung bei Monomeren	23
5.2 Vormischung/Formulierung bei Polyurethanen	23
<b>6 Kettenreaktionen (Polymerisation, Copolymerisation)</b>	<b>24</b>
6.1 Grundsätzliche Gefahren	24
6.2 Reaktionstypen	25
6.3 Spezifische Probleme radikalisch initiierteter Massepolymerisationen (Typ 1)	25
6.4 Spezifische Probleme radikalisch initiierteter Lösungspolymerisationen (Typ 2)	26
6.5 Spezifische Probleme radikalisch initiierteter Suspensionspolymerisationen (Typ 3)	27
6.6 Spezifische Probleme radikalisch initiierteter Emulsionspolymerisationen (Typ 4)	28
6.7 Spezifische Probleme ionisch initiierteter Polymerisationen (Typ 5 und 6)	28
6.8 Spezifische Probleme koordinativ initiierteter Polymerisationen (Typ 7)	29
6.9 Sicherheitskonzepte	30
<b>7 Stufenreaktionen (Polykondensation, Polyaddition)</b>	<b>32</b>
7.1 Grundsätzliche Gefahren	32
7.2 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung	33
<b>8 Umgang mit und Verarbeitung von polymerisationsfähigen Systemen</b>	<b>34</b>
8.1 Compoundieren	34
8.2 (Nach-)Verwenden von Prepolymeren	34
8.3 (Nach-)Verwenden von Reaktivharzen	34
8.4 (Nach-)Verwenden von Hybridsystemen	34
<b>Anhang 1: Glossar</b>	<b>35</b>
<b>Anhang 2: Literaturverzeichnis</b>	<b>37</b>
<b>Bildnachweis</b>	<b>39</b>

# 1 Anwendungsbereich

## Zielgruppe

Diese Schrift richtet sich an Unternehmen, die

- › Polyreaktionen durchführen,
- › polymerisationsfähige Produkte herstellen und in Verkehr bringen sowie
- › polymerisationsfähige Produkte beispielsweise als Reaktivharz verarbeiten.

Unter dem Begriff „Polyreaktionen“ werden in dieser Schrift Polymerisationen und Polyadditionen bzw. -kondensationen verstanden. Ihre technische Durchführung ist mit einer Reihe von Besonderheiten sowie reaktions- und verfahrenstechnischen Problemen verbunden, die signifikante Unterschiede zur Reaktionstechnik „niedermolekularer“ Reaktionen zur Folge haben. Hieraus resultieren einige sicherheitstechnische Aspekte, die für Polyreaktionen charakteristisch sind und nicht zuletzt aufgrund zahlreicher Ereignisse eine herausgehobene Behandlung sinnvoll erscheinen lassen.

Diese Schrift widmet sich neben den eigentlichen Polyreaktionen auch der Herstellung und Verarbeitung polymerisationsfähiger Produkte, beispielsweise:

- › Anstrichfarben, Beschichtungen und Klebstoffe auf der Basis von Polyacrylatdispersionen,
- › Gießereichemikalien (Kern- und Formherstellungsverfahren) für den Einsatz im Fahrzeug- und Maschinenbau auf der Basis ungesättigter Polyesterharze,
- › Glasfaserverstärkte Kunststoff-(GFK-)Bauteile auf Styrolbasis,
- › Härtbare Formmassen für Grundplatten, Gehäuse, Kontakteleisten sowie Isolierteile aller Art in der Elektrotechnik auf der Basis von Phenolharzen,
- › Halbzeuge und Fertigteile aus Guss-Polyamid, hauptsächlich auf Caprolactambasis,
- › Hart- und Weichschaumstoffe auf Polyurethanbasis,
- › Lacke und Kunstharze auf Epoxidharzbasis,
- › Lufttrocknende Grundierungen und Industrielacke auf der Basis von Polyesterharzen (Alkydharze).

## Ziel

Diese Schrift will Verständnis wecken für Gefahren, die durch unkontrollierte Reaktionen bei Transport, Lagerung und Handhabung entstehen können. Die Hinweise zum sicheren Umgang richten sich insbesondere an kleine und mittlere Unternehmen, die gegebenenfalls keine eigene Expertise zur sicherheitstechnischen Bewertung haben. Mit dieser Schrift sollen auch Hinweise für die entsprechenden Aspekte bei der Gefahrenanalyse der Prozesse gegeben werden.

### Hinweis

Diese Schrift ergänzt andere Schriften aus der Reihe „Gefahrstoffe“ der BG RCI (beispielsweise die Merkblätter M 044 „Polyurethane/Isocyanate“, M 045 „Ethylenoxid/Propylenoxid“ und M 054 „Styrol/Polyesterharze und andere styrolhaltige Gemische“) um Aspekte der sicheren Prozessführung und der Anlagensicherheit.

Diese Schrift stellt somit nur einen Teilaspekt einer umfassenden Gefährdungsbeurteilung heraus. Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung mit heranzuziehen. Gleiches gilt für Gefährdungsfaktoren, die sich aus der Organisation des Unternehmens und dem Betrieb der Maschinen ergeben.

## Aufbau dieser Schrift

Diese Schrift gibt in

**Kapitel 2** zunächst eine kurze Einführung in die Polymertechnik.

**Kapitel 3 bis 5** benennen Einzelkomponenten und Mischungen, die bei Polyreaktionen zum Einsatz kommen können, und geben sicherheitstechnische Hinweise für den Umgang.

**Kapitel 6 und 7** beschreiben die eigentlichen Reaktionen in Abhängigkeit des Kettenwachstums aus dem Blickwinkel der Anlagensicherheit.

**Kapitel 8** widmet sich sicherheitstechnischen Herausforderungen bei der Verarbeitung polymerisationsfähiger Systeme.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Klassifikation von Polyreaktionen

Polyreaktionen können nach der Art des Kettenwachstums in Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation eingeteilt werden (Abbildung 1).

Bezeichnung der Reaktion	Art des Kettenwachstums	Beispiele
Polymerisation	Monomerverknüpfung $P_n^* + M \rightarrow P_{n+1}^*$	Polyethylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid
Polyaddition	Polymerverknüpfung $P_n + P'_m \rightarrow P''_{n+m}$	Epoxidharze
Polykondensation	Analog Polyaddition, zusätzlich + X	Phenolharze, Polyester, Polyurethane

$P_n^*$  bzw.  $P_{n+1}^*$ : aktives Polymermolekül der Kettenlänge  $n$  bzw.  $n+1$   
 $M$ : Monomermolekül  
 $P_n, P'_m, P''_{n+m}$ : bifunktionelles Polymermolekül der Kettenlänge  $n, m$  bzw.  $n+m$   
 $X$ : niedermolekulares Kondensationsprodukt

Abbildung 1: Klassifikation von Polyreaktionen

Bei der Polymerisation erfolgt das Kettenwachstum durch Monomerverknüpfung: einzelne Monomermoleküle lagern sich nacheinander an eine wachsende Kette an, bis es zu einem Abbruch des Wachstumsvorgangs kommt. Das aktive Zentrum der wachsenden Kette kann entweder ein Radikal, ein Ion oder eine freie Koordinationsstelle an einem Übergangsmetallkomplex des Katalysators sein. Je nach aktivem Zentrum spricht man dabei von radikalischer, ionischer oder koordinativer Polymerisation.

Charakteristisch für Polyadditionen und Polykondensationen ist ein Stufenwachstum. Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die beide unabhängig voneinander reaktionsfähig sind, bilden bei niedrigen und mittleren Umsätzen zuerst nur Dimere, Trimere und Oligomere. Erst bei fast vollständigem Umsatz der funktionellen Gruppen bilden sich hochmolekulare Produkte. Entstehen bei den Reaktionsschritten zusätzlich niedermolekulare Kondensationsprodukte (beispielsweise  $H_2O$ ), spricht man von Polykondensation, andernfalls von Polyaddition.

Etwa zwei Drittel der technischen Polymere sind Polymerisate, ein Drittel sind Polykondensate bzw. Polyaddukte. Einige typische Unterschiede zwischen den als Kettenreaktion ablaufenden Polymerisationen und den als Stufenreaktion ablaufenden Polykondensationen bzw. Polyadditionen zeigt Abbildung 2.

	Kettenreaktion (Polymerisation)	Stufenreaktion (Polyaddition bzw. Polykondensation)
<b>Reaktionstemperatur</b>	Im Allgemeinen zwischen 50 °C und 100 °C, teilweise auch bis 160 °C	Im Allgemeinen zwischen 150 °C und 250 °C
<b>Reaktionsbeginn</b>	Die Reaktion (Kettenstart) wird meistens mit Initiatoren oder Katalysatoren gestartet	Die Reaktion setzt oft auch ohne Katalysatoren ein
<b>Kettenwachstum</b>	Nur aktivierte Moleküle (z. B. Radikale oder Ionen) können weitere Monomermoleküle anlagern	Es reagieren sowohl Monomere als auch polymere Moleküle mit funktionellen Endgruppen
<b>Lebensdauer der aktiven Spezies</b>	Die mittlere Lebensdauer der wachsenden Ketten ist sehr kurz (Sekunden bis Minuten)	Die mittlere Lebensdauer der wachsenden Ketten ist sehr lang (Stunden)
<b>Aktivierungsenergie</b>	Für den Kettenstart (ca. 120 kJ mol <sup>-1</sup> ) deutlich größer als für das Kettenwachstum (ca. 20 bis 50 kJ mol <sup>-1</sup> )	Für jeden Reaktionsschritt etwa gleich groß (ca. 100 kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Molekülgröße</b>	Schon zu Beginn der Reaktion entstehen Makromoleküle	Die Monomere reagieren zunächst zu Oligomeren, erst gegen Ende der Reaktion entstehen Polymere
<b>Molmasse</b>	Die mittlere Molmasse der gebildeten Polymeren fällt im Allgemeinen mit dem Umsatz oder bleibt konstant	Die mittlere Molmasse der Polymeren steigt mit dem Umsatz zunächst schwach, bei hohen Umsätzen sehr stark an

Abbildung 2: Unterschiede zwischen Ketten- und Stufenreaktionen

## 2.2 Besonderheiten der Reaktionstechnik von Polyreaktionen

Polyreaktionen zeigen einige grundlegende Unterschiede zur Synthese und Reaktionstechnik niedermolekularer Verbindungen (Abbildung 3).

Einfluss auf die Eigenschaften des gebildeten Polymeren haben:	
› die <b>Art der Polyreaktion</b>	Beispiel: Polymerisation von Ethylen <ul style="list-style-type: none"> <li>• radikalische Polymerisation → verzweigtes LDPE</li> <li>• koordinative Polymerisation → lineares HDPE</li> </ul>
› selbst bei gleicher Art der Polyreaktion das angewandte <b>Polymerisationsverfahren</b>	Beispiel: Radikalische Polymerisation von Vinylchlorid <ul style="list-style-type: none"> <li>• Emulsionspolymerisation → Weich-PVC</li> <li>• Massepolymerisation → Hart-PVC</li> </ul>
› selbst bei gleicher Art der Polyreaktion und gleichem Polymerisationsverfahren der verwendete <b>Reaktor-typ</b>	Beispiel: Radikalische Massepolymerisation von Styrol <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontinuierlich betriebener Rührreaktor (continuously stirred tank reactor, CSTR) → engere Molmassenverteilung</li> <li>• Kontinuierlich durchströmter Rohrreaktor (plug flow tubular reactor, PFTR) → breitere Molmassenverteilung</li> </ul>
Selbst wenn Polyreaktion, Polymerisationsverfahren und -reaktor identisch sind, werden die Eigenschaften des Polymeren darüber hinaus durch die <b>Reaktionsführung</b> beeinflusst.	

Abbildung 3: Besonderheiten von Polyreaktionen

Anhand der Struktur von Polymeren lassen sich verschiedene Gruppen unterscheiden, deren charakteristische Merkmale in Abbildung 4 gezeigt werden.

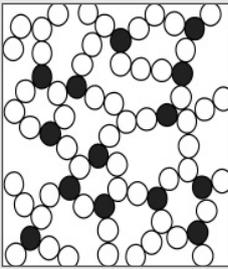
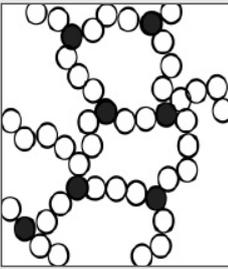
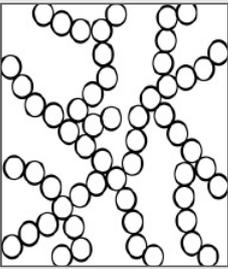
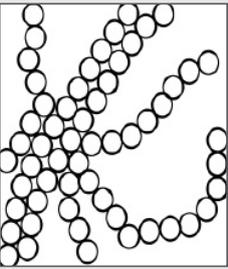
			
<b>Duromer:</b> › vernetzte Moleküle › amorph › quellbar › <b>engmaschig</b>	<b>Elastomer:</b> › vernetzte Moleküle › amorph › quellbar › <b>weitmaschig</b>	<b>Thermoplast:</b> › Fadenmoleküle (linear verzweigt) › <b>amorph</b> › löslich	<b>Thermoplast:</b> › Fadenmoleküle (linear verzweigt) › <b>teilkristallin</b> › löslich

Abbildung 4: Charakteristische Merkmale verschiedener Polymere

Über die Mikrostruktur eines Polymeren kann man letztlich Rückschlüsse auf seine „Entstehungsgeschichte“ ziehen. Entsprechend kann durch die Wahl entsprechender Parameter das Design eines Polymers gesteuert werden (Abbildung 5).

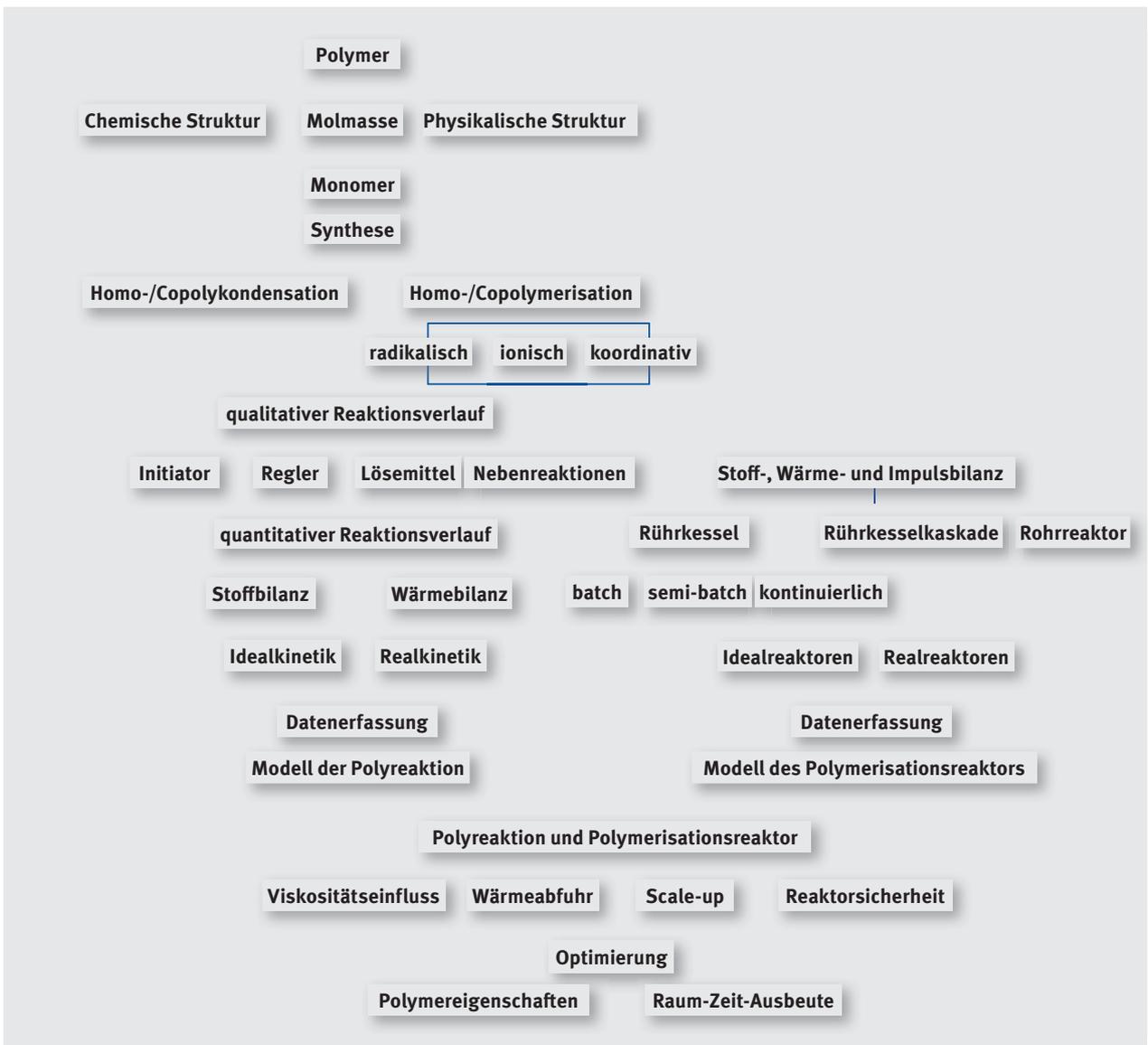


Abbildung 5: „Entscheidungsbaum“ für die Herstellung eines Polymeren

## 2.3 Die Wärmebilanz von Polyreaktionen

Die Grundlage der sicherheitstechnischen Betrachtung von Polyreaktionen ist in jedem Fall die Wärmebilanz des Reaktionsgefäßes. Abbildung 6 zeigt schematisch die Wärmebilanz eines Rührkesselreaktors. Dem durch die chemische Reaktion freigesetzten Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{chem}}$ , der eingetragenen Heizleistung  $P_H$  und der eingebrachten Rührleistung  $P_R$  sind verschiedene Möglichkeiten der Wärmeabfuhr durch konvektiven ( $\dot{Q}_{\text{konv}}$ ) und konduktiven ( $\dot{Q}_{\text{kond}}$ ) Wärmestrom sowie durch den Wärmeverlust an die Umgebung ( $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ ) gegenübergestellt (siehe Abschnitt 2.5).

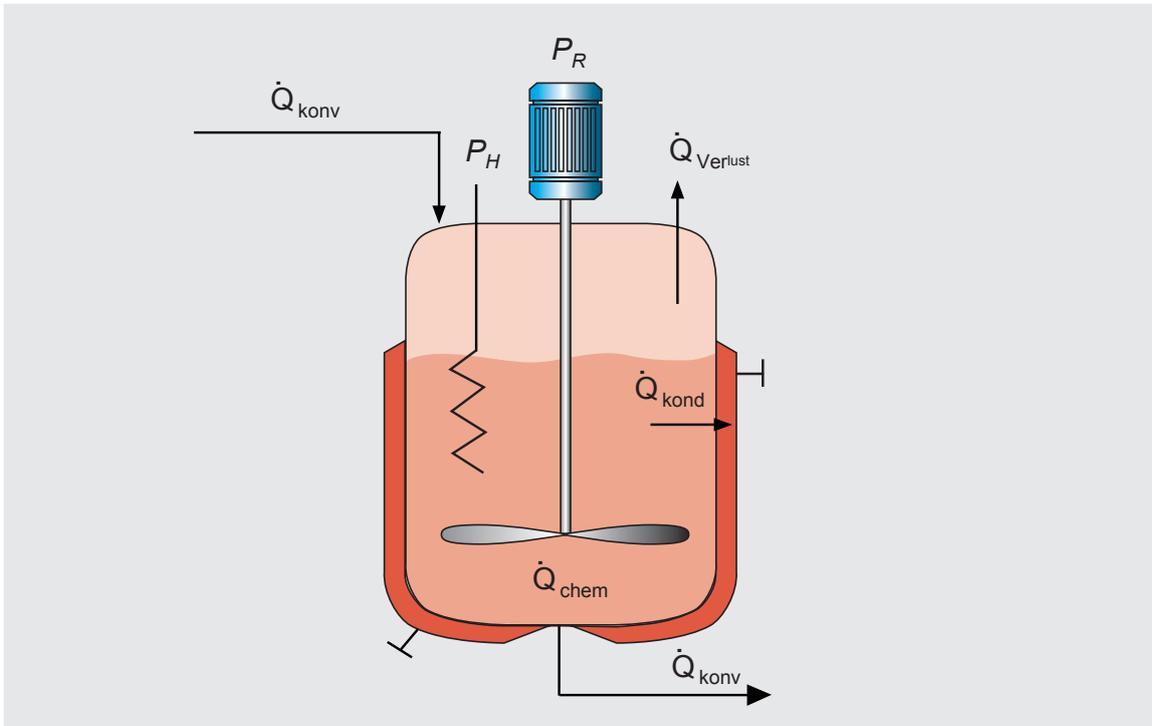


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Wärmebilanz eines Rührkesselreaktors. Die Abkürzungen werden im Text erläutert.

Bei Polyreaktionen müssen chemische Wärmeströme in der Größenordnung von einigen  $\text{kW m}^{-3}$  aus dem Reaktor abgeführt werden, um eine ausgeglichene Wärmebilanz zu erhalten. Dabei stellen

- › die große Reaktionsenthalpie von bis zu  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe Abschnitt 3.1.2),
- › der Anstieg der Viskosität (siehe Abschnitt 2.7),
- › schnelle Änderungen und die hohen Maximalwerte des chemischen Wärmestroms sowie
- › Anbackungen und Beläge an der Reaktorwand

besondere Anforderungen an die Kapazität und das Design der Kühlung sowie an die Regelung von Reaktoren.

## 2.4 Ermittlung der Reaktionsenthalpie bei Polyreaktionen

Die detaillierte sicherheitstechnische Analyse von Polyreaktionen erfordert unter anderem die Ermittlung der Reaktionsenthalpie bzw. der Gesamt-Reaktionswärme und des entsprechenden Wärmestroms in Abhängigkeit von Rezeptur, Reaktionsbedingungen und Reaktionsführung für den bestimmungsgemäßen Betrieb sowie für mögliche Abweichungen<sup>1</sup>.

Hierzu müssen die grundlegenden thermodynamischen und kinetischen Daten der Polyreaktion, die thermophysikalischen und chemischen Eigenschaften der Reaktionsmasse und das dynamische Verhalten des Reaktors bekannt sein. Für die experimentellen Untersuchungen werden beispielsweise Bench-Scale-Reaktionskalorimeter eingesetzt<sup>2</sup>. Diese messen direkt den chemischen Wärmestrom und damit eine der Reaktionsgeschwindigkeit proportionale Größe. Andere Messverfahren wie beispielsweise die Gravimetrie, die Titration, die Densimetrie, die Dilatometrie und die Gaschromatographie verfolgen dagegen die Konzentration der Reaktanden oder den Umsatz.

1 Siehe hierzu auch die Ausführungen zum Konzept der Maximalen Temperatur der Synthesereaktion im Merkblatt R 004 – siehe Anhang 2 Nr. 23

2 Siehe hierzu auch Merkblatt R 003 – siehe Anhang 2 Nr. 22

Einschränkend ist festzuhalten, dass mit der Reaktionskalorimetrie nur der Brutto-Wärmestrom bzw. die Gesamt-Wärmetönung ermittelt wird und nicht zwischen parallel im Reaktor ablaufenden Prozessen (z. B. Simultanreaktionen, Enthalpieänderungen durch Phasenwechsel, Änderungen des Aggregatzustands) unterschieden werden kann. Eine geeignete Kombination der Reaktionskalorimetrie mit anderen Messverfahren ist deshalb vielfach zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsverlaufs unerlässlich.

Werden die kalorimetrischen Messwerte als Basis für die Sicherheitsanalyse exothermer chemischer Reaktionen genutzt, ist eine Validierung der Messergebnisse durch andere Messmethoden zu empfehlen. Werden kalorimetrische Messungen online zur Prozessführung eingesetzt, sind im Allgemeinen redundante Messverfahren vorzusehen.

Abbildung 7 zeigt beispielhaft den Verlauf des chemischen Wärmestroms bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in einem Rührkesselreaktor mit einer Ansatzgröße von 10 m<sup>3</sup>. Der maximale Wärmestrom besitzt mit fast 80 kW einen vergleichsweise hohen Wert.

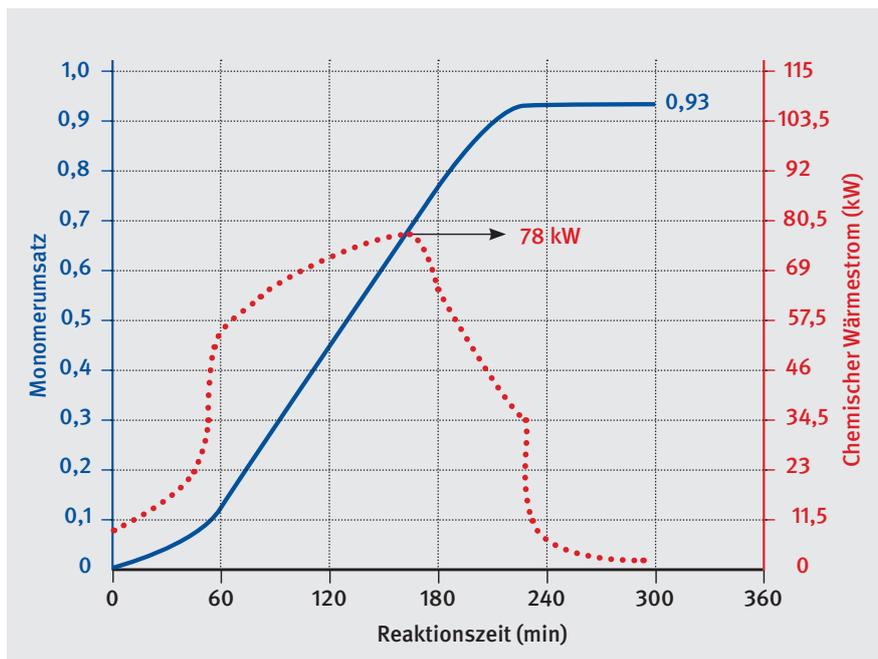


Abbildung 7: Monomerumsatz und chemischer Wärmestrom als Funktion der Reaktionszeit für eine Suspensionspolymerisation von 5000 kg Vinylchlorid in 5000 kg Wasser

Nach einer Reaktionszeit von etwa 45 Minuten, die einem Umsatz von etwa 7 % entspricht, ist ein starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Die damit verbundene schnelle Zunahme des chemischen Wärmestroms stellt hohe Anforderungen an die Dimensionierung der Wärmeabfuhrleistung des Rührkesselreaktors.

Da in der Frühphase der Reaktion die latente Wärme<sup>3</sup> in der Reaktionsmasse mit etwa 5,4 GJ noch sehr groß ist, muss die Reaktorauslegung neben dem maximalen Wärmestrom insbesondere diese Änderungen des Wärmestroms bei kleinen Monomerumsätzen berücksichtigen, um ein Durchgehen der Reaktion auszuschließen. Prozesszustände, in denen die latente Wärme, der chemische Wärmestrom und zeitliche Änderungen des Wärmestroms gleichzeitig große Werte aufweisen, sind zu vermeiden.

Auch aus Qualitätsgründen sollte die Polymerisation möglichst isotherm gefahren werden, um die gewünschten Produkteigenschaften zu erhalten.

Bei isothermer Reaktionsführung ist die ausschlaggebende Größe für die thermische Reaktorauslegung der Kehrwert der Zeitkonstante der Kühlung  $\kappa$ . Die experimentelle Bestimmung von  $\kappa$  als Funktion der Reaktionszeit bzw. des Umsatzes stellt bei der Durchführung von Polyreaktionen eine wesentliche Grundlage für die adäquate Dimensionierung der Kühlkapazität dar. Lassen sich die für eine ausgeglichene Wärmebilanz erforderlichen  $\kappa$ -Werte nicht realisieren, was häufig als Problemstellung bei der Maßstabsvergrößerung der Polymerisation auftritt, sind Korrekturen an der Reaktionsführung erforderlich, die den chemischen Wärmestrom reduzieren (z. B. eine Verringerung der Monomerkonzentration).

<sup>3</sup> Als latente Wärme wird in dieser Schrift die akkumulierte, also in den noch nicht umgesetzten Monomeren „gespeicherte“ Reaktionswärme (thermisches Reaktionspotenzial) bezeichnet.

## 2.5 Abführung der Reaktionswärme bei Polyreaktionen

Grundsätzlich kann die Reaktionswärme abgeführt werden durch

- › **direkte Kühlung** (konvektiver Wärmetransport durch Zu- und Ablauf von Reaktionskomponenten bei Semi-Batch- oder kontinuierlichem Betrieb,  $\dot{Q}_{\text{konv}}$ ),
- › **indirekte Kühlung** (konduktiver Wärmetransport durch die Reaktorwand, z. B. Reaktormantel, innere Zylinder- oder Mäanderschlangen, im Bypass durchströmte externe Wärmeaustauscher,  $\dot{Q}_{\text{kond}}$ ) und Verlust an die Umgebung (Wärmeabfuhr über nicht isolierte Bereiche des Reaktors,  $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ ),
- › **Siedekühlung** (Sieden eines Lösemittels und Rückführung nach Kondensation z. B. in einem Rohrbündel- oder Rippenrohrkondensator).

### 2.5.1 Direkte Kühlung

Eine direkte Kühlung zur Abfuhr der Reaktionswärme durch den Zulauf kalter Einsatzstoffe kann nur bei Semi-Batch- und kontinuierlichen Polymerisationsprozessen genutzt werden.

Bei kontinuierlich betriebenen Hochdruckprozessen wie beispielsweise der Herstellung von LDPE trägt die direkte Kühlung des kalten Ethylenzulaufs wesentlich zur Abfuhr der Reaktionswärme bei, da wegen der Dickwandigkeit der Reaktoren (diese müssen einem Druck bis zu 3500 bar standhalten) nur ein geringer Teil der Reaktionswärme durch die Reaktorwand abgeführt werden kann (ca. 5 % in Rührautoklaven, bis ca. 30 % in Rohrreaktoren).

Bei Semi-Batch-Verfahren, z. B. bei der Emulsionspolymerisation mit Monomerzulauf, wird die Differenz zwischen der Dosiertemperatur der Monomere und der Reaktionstemperatur zur direkten Kühlung genutzt.

Bei der Verfahrensvariante mit Emulsionszulauf wird zunächst eine wässrige Monomeremulsion in einem vorgeschalteten Rührbehälter hergestellt und dann zur Polymerisation in den Reaktor dosiert. Gegenüber dem Zulauf der unverdünnten Monomere liefert der Wasseranteil mit seiner hohen spezifischen Wärmekapazität einen großen zusätzlichen Beitrag zur direkten Kühlung.

### 2.5.2 Indirekte Kühlung

Der durch eine indirekte Kühlung abgeführte Wärmestrom hängt von der Anordnung der Wärmeaustauschflächen und der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Manteltemperatur ab. Der wirksame Temperaturabstand kann jedoch nicht beliebig groß gewählt werden, sondern ist aus Gründen der Reaktorstabilität zu begrenzen. In homogenen Stoffsystemen ist darüber hinaus bei steigender Temperaturdifferenz mit einem erheblichen Anwachsen des hochviskosen laminaren Grenzfilms zu rechnen.

Zudem nimmt erfahrungsgemäß die Abscheidung von Polymerbelägen auf den produktseitigen Wandflächen zu. Polymere besitzen gute Wärmeisolationseigenschaften; sie haben etwa zwei Größenordnungen kleinere Wärmeleitfähigkeiten als die metallischen Werkstoffe der Reaktorwand. Bereits geringe Polymerbeläge können zu einer signifikanten Reduzierung der Wärmedurchgangszahl führen. Ein Vergrößern der treibenden Temperaturdifferenz kommt somit nur teilweise der Wärmeabfuhrleistung zugute, im Einzelfall kann sogar das Gegenteil bewirkt werden.

Die Bildung von Polymerabscheidungen auf der Reaktorwand ist nur schwer durch Modellrechnungen zu quantifizieren, kann aber durch geeignete Auswertung der Wärmebilanz von Reaktor und Mantelraum während des Polymerisationsprozesses bestimmt werden. Für sicherheitstechnische Betrachtungen ist dies von besonderem Interesse, denn so lassen sich Informationen über die aktuelle Wärmeabfuhr gewinnen.

Die Vielfalt der Ausführungsformen von Wärmeaustauschflächen ist beachtlich. So werden in Polymerisationsreaktoren zur Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche Einsteckwärmetauscher und Kühlschlangen in Form von Zylinder-, Mäander- oder Bodenschlangen eingesetzt. Dem Vorteil der größeren Austauschfläche stehen aber häufig die Neigung zu produktseitiger Belagbildung, eine Beeinträchtigung der Rührwirkung, schwierige Reinigung, die Verminderung des nutzbaren Reaktorvolumens und nicht zuletzt eine aufwändige Herstellung gegenüber. Im Bypass betriebene Außenkühler sind bei scherpempfindlichen oder hochviskosen Polymerisationsmassen nur bedingt einsetzbar. Für einige Polymerisationsprozesse werden Rührreaktoren mit größeren Schlankheitsgraden bis hin zu turmartigen Reaktoren verwendet, um so unter anderem die volumenspezifische Kühlfläche zu vergrößern.

Bei der Maßstabsvergrößerung ist zu beachten, dass die Kühlwirkung durch die größere Wandfläche zwar steigt, die Wärmeproduktion dagegen stärker anwächst<sup>4</sup>. Somit nimmt die spezifische Mantelfläche beim Scale-Up mit steigendem Reaktorvolumen ab und die Wärmebilanz verschlechtert sich.

### 2.5.3 Siedekühlung

Die Siedekühlung nutzt die Verdampfungsenthalpie eines Lösemittels und ist eine wirksame Möglichkeit, dem Prozess bei gleichbleibender Temperatur viel Wärme zu entziehen. Von sicherheitstechnischer Bedeutung ist, dass das verdampfte Lösemittel kondensiert und wieder in den Behälter zurückgeführt wird.

Die Siedekühlung kann sowohl zur Wärmeabfuhr im Normalbetrieb als auch im Sinne einer Notkühlung bei Abweichungen genutzt werden. Bei der Nutzung als Notkühlung kann der Siedepunkt des Lösemittels auch oberhalb der Reaktionstemperatur liegen. In jedem Fall muss gewährleistet sein, dass sowohl der Durchmesser der Rohrleitung zum Kondensator als auch der Kondensator selbst auf den Brüdenstrom (die Menge an verdampftem Lösemittel) ausgelegt sind, der durch die Reaktionsleistung am Siedepunkt gebildet wird. Kann das siedende Lösemittel nicht schnell genug abgeführt werden, kommt es zu einem Druckaufbau im System und zu einer Verschiebung des Siedepunktes (und damit der wirksamen Temperaturbarriere) zu höheren Werten. Grundlage der Auslegung des Kondensatorsystems ist somit die Reaktionsleistung bei Siedetemperatur, wobei entsprechende Sicherheitsfaktoren zu berücksichtigen sind.

Bei der Siedekühlung muss für die Auslegung des Reaktorvolumens neben der Volumenzunahme der Reaktionsmischung durch Dampfblasen unter Umständen auch die thermische Ausdehnung der Reaktionsmasse beachtet werden.

## 2.6 Mischphänomene bei Polyreaktionen

Bei Polyreaktionen ist sicherzustellen, dass die Reaktionsmasse ausreichend homogenisiert wird. Ein Ausfall der Durchmischung führt bei Semi-Batch- und kontinuierlichen Prozessen zur Akkumulation der zudosierten Komponenten (auch als „Depotbildung“ oder „Pooling“ von Monomeren bezeichnet) und zur Erhöhung der latenten Wärme. In der Folge kann es zum Durchgehen der Reaktion kommen.

Im Verlauf der Reaktion müssen Einsatzstoffe mit geringer Viskosität in die hochviskose Reaktionsmasse eingemischt werden. Gelingt dies nicht in ausreichend schnellem Maße, besteht die Gefahr lokaler Konzentrationserhöhungen, die unter Umständen zur Ausbildung von „hot spots“ und als Folgeerscheinung zu einer durchgehenden Reaktion führen können.

Eine weitere Gefahr stellt der so genannte „slip-Effekt“ dar. Dabei gleitet die hochviskose Reaktionsmasse auf einem niedrigviskosen Flüssigkeitsfilm zwischen Reaktionsmasse und Reaktorwand, ohne dass es zu einer nennenswerten Relativbewegung zwischen Rührer und Reaktionsmasse kommt. In der betrieblichen Praxis wird dieser gefährliche Zustand, der auch bei falscher Rückführung des Lösemittels bei Anwendung der Siedekühlung auftreten kann, zutreffend als „Karusellfahren“ bezeichnet. Ohne den raschen Eingriff durch geeignete Gegenmaßnahmen kann dies zum Durchgehen der Reaktion führen.

Die Misch- bzw. Homogenisierzeit, die zum Erreichen einer bestimmten Mischgüte (Homogenitätsgrad) vergeht, ist in komplexer Weise abhängig von

- › dem Eintragsort der niedrigviskosen Komponente (oberhalb oder unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Reaktor),
- › der Rührerdrehzahl,
- › den Stoffeigenschaften der Reaktionsmasse und
- › der Reaktorgeometrie.

In hochviskosen homogenen, aber auch in grobteiligen dispersen Stoffsystemen muss davon ausgegangen werden, dass unter Umständen eine erhebliche Zeitspanne verstreicht, ehe zugegebene Einsatzstoffe im Reaktor homogen verteilt sind. Hierdurch bedingte lokale Konzentrationsunterschiede können sich nicht nur negativ auf die erzielten Produkteigenschaften auswirken, sie bergen auch sicherheitstechnische Risiken. So kann ein im Gefahrenfall zugegebener Stopper, z. B. ein Radikalfänger, nicht unmittelbar wirksam werden, da zusätzlich zur konvektiven Mischzeit noch eine entsprechend lange Diffusionszeit erforderlich ist, bis die Polymerisation zum Erliegen kommt.

<sup>4</sup> Siehe hierzu auch Merkblatt R 005 – siehe Anhang 2 Nr. 24

## 2.7 Viskositätsphänomene bei Massepolymerisationen

Bei der Massepolymerisation können Viskositätsanstiege von 6 bis 7 Größenordnungen auftreten. Hierdurch werden Stoff- und Wärmetransport limitiert sowie das Vermischungs- und Verweilzeitverhalten von Reaktoren verändert. Da Polymere zudem schlechte Wärmeleiter sind, wird der Wärmeübergang zusätzlich verschlechtert. Dies verdeutlicht, dass die Viskosität der Reaktionsmasse und ihre Zunahme im Verlauf der Polymerisation eine Schlüsselgröße für die sicherheitstechnische Betrachtung von Polyreaktionen sind.

Abbildung 8 zeigt die komplexen wechselseitigen Abhängigkeiten zwischen reaktions- und sicherheitstechnischen Größen und der Viskosität. Die überwiegende Anzahl dieser Abhängigkeiten kann nicht durch analytische Beziehungen quantifiziert werden. Es muss mit einer Vielzahl empirischer Gleichungen gearbeitet werden, deren Gültigkeitsbereich zumeist auf bestimmte geometrische Anordnungen und Stoffsysteme beschränkt ist, also von den jeweiligen Randbedingungen des Einzelfalls abhängt. Die Auswahl adäquater empirischer Gleichungen erfordert deshalb sowohl chemisches als auch verfahrenstechnisches Wissen und Erfahrung. Nur bei wenigen ausgewählten Systemen ist es gelungen, die wechselseitigen Abhängigkeiten mathematisch weitgehend zu modellieren.

Auf Grund der wechselseitigen Abhängigkeiten dürfen einzelne Teilaspekte nicht isoliert betrachtet werden. So hängt von einem Anstieg der Viskosität nicht nur der konduktive Wärmetransport ab, sondern er bewirkt auch eine Veränderung anderer reaktionstechnischer Größen (wie beispielsweise der Mischzeit), die durch Stoff- und Wärmebilanz des Reaktors miteinander gekoppelt sind und zudem die Produkteigenschaften des Polymeren beeinflussen.

In der Praxis stehen nur wenige Betriebsgrößen zur Verfügung, die während der Polymerisation variiert werden können. Ihre Korrektur ruft gleichzeitig mehrere Veränderungen hervor. Wird beispielsweise die Rührerdrehzahl zur Verbesserung des Wärmeaustausches erhöht, vergrößert sich gleichzeitig die dissipierte Rührleistung (also die durch die Scherwirkung des Rührorgans eingetragene Wärme), der Stofftransport wird begünstigt und die konvektive Mischzeit reduziert, was möglicherweise die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert und in Summe – ganz im Gegensatz zur ursprünglichen Absicht – zu einem Ansteigen der Reaktionstemperatur führen könnte.

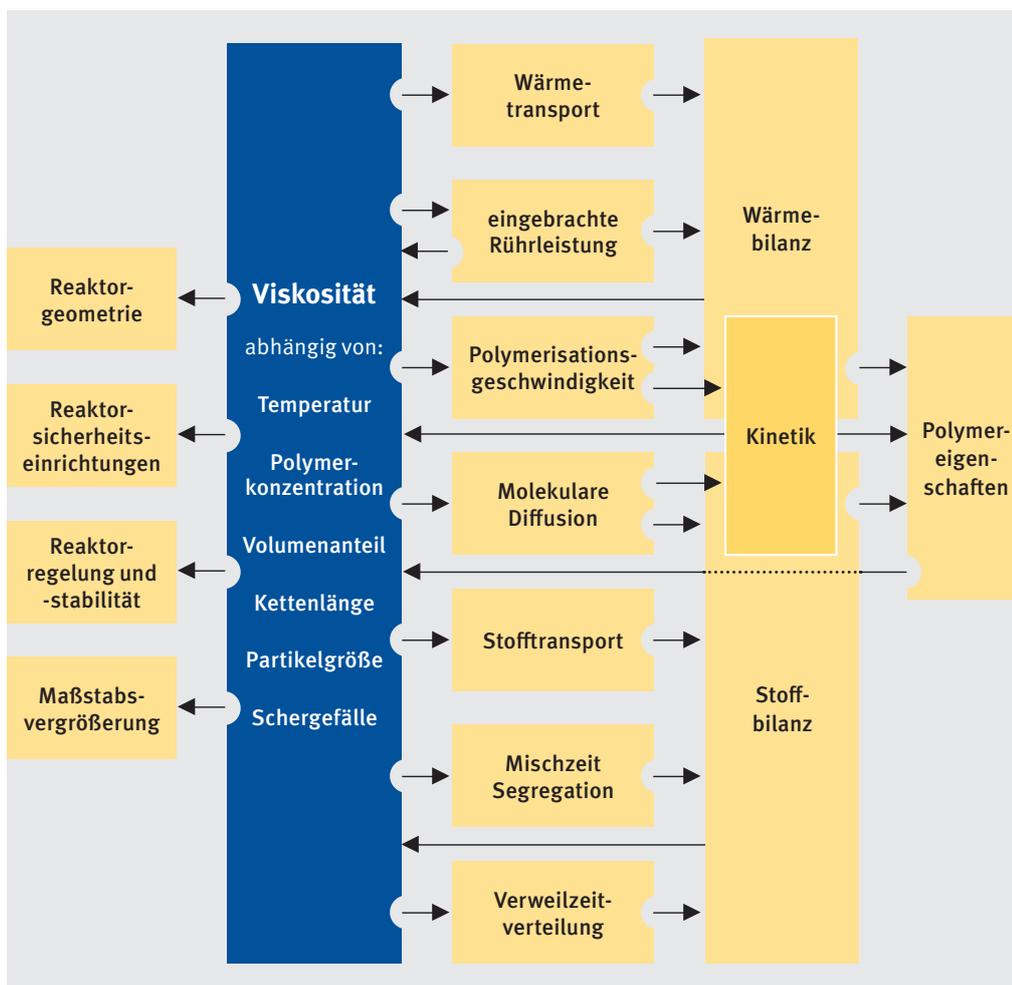


Abbildung 8: Wechselseitige Abhängigkeiten wichtiger reaktions- und sicherheitstechnischer Größen von der Viskosität

Abbildung 9 zeigt, dass bei höheren Viskositäten nicht allein die konduktive Wärmeabfuhrleistung, sondern die Kühlkapazität des Reaktors insgesamt betrachtet werden muss. Aus dem Kurvenverlauf der Kühlkapazität in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl wird ersichtlich, dass ein Optimierungsproblem vorliegt. Zwar bewirkt eine Erhöhung der Rührerdrehzahl ein Verringern der Schichtdicke des wandnahen laminaren Flüssigkeitsfilms und trägt damit zur Intensivierung des Wärmeaustausches bei, hat aber gleichzeitig eine Erhöhung des Wärmeeintrags durch die Scherwirkung des schneller laufenden Rührers zur Folge. Im Bereich geringer Rührerdrehzahlen wird zunächst mit zunehmender Rührerdrehzahl eine Verbesserung des Wärmeübergangs erreicht, in diesem Bereich dominiert der Wärmeabfuhr-Term. Bei Einhalten einer optimalen Drehzahl kann die maximale Kühlkapazität erzielt werden. Für eine weitere Steigerung der Drehzahl erlangt der Rührleistungs-Term das Übergewicht, und die Kühlkapazität nimmt rasch ab.

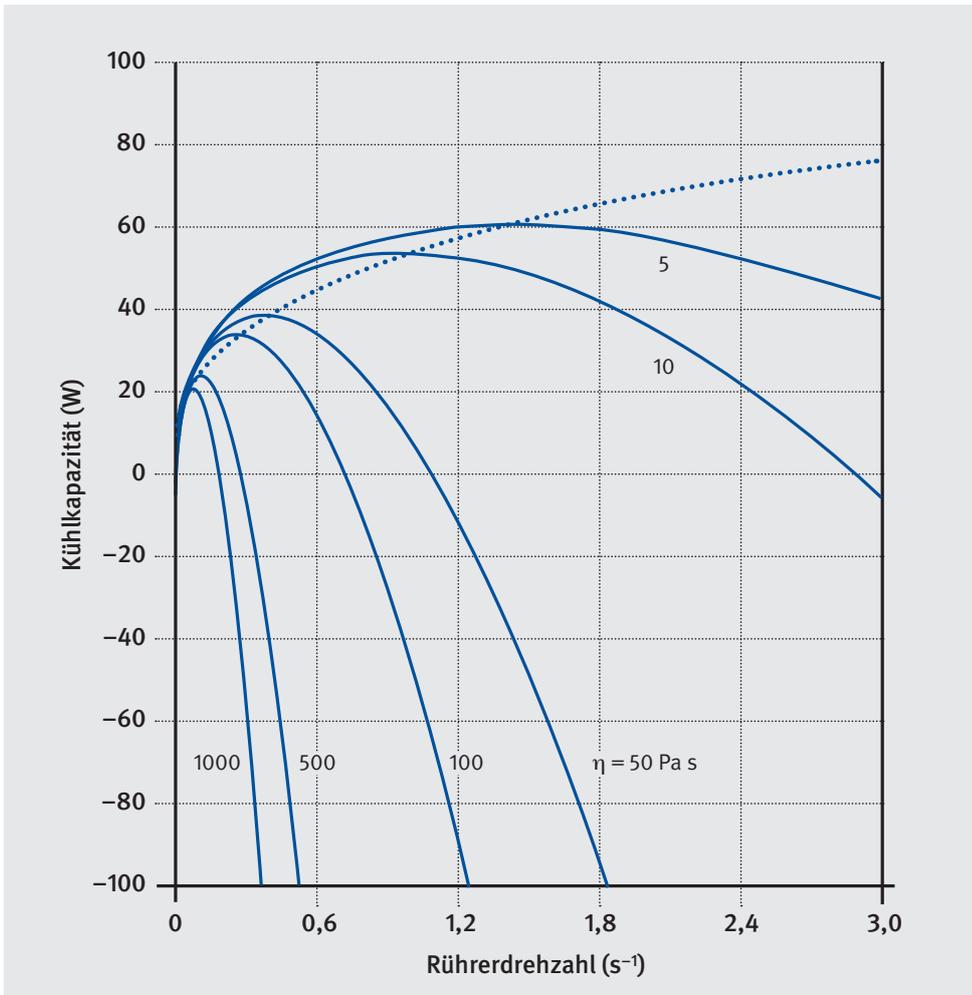


Abbildung 9: Kühlkapazität als Funktion der Rührerdrehzahl und der Viskosität

Während der Wärmeabfuhr-Term nur in geringem Maße von dem Viskositätsverhältnis abhängt, ist der Leistungseintrag des Rührers direkt proportional zur Viskosität. Insbesondere bei höheren Viskositäten kann die Zunahme der Rührerdrehzahl zu negativen Werten der Kühlkapazität führen. Es wird dann ein größerer Wärmestrom durch den Rührer zugeführt, als durch die konduktive Kühlung abgeführt werden kann.

## 2.8 Der Trommsdorff-Effekt

Als Trommsdorff-Effekt oder Gel-Effekt wird bei Polymerisationsreaktionen die bei hohen Umsätzen auftretende Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Benannt ist der Effekt nach dem deutschen Chemiker Ernst Trommsdorff (1905–1996).

Abbildung 10 zeigt den freigesetzten chemischen Wärmestrom für die als Batch-Verfahren durchgeführte isotherme Emulsions-Copolymerisation von Styrol mit Methacrylsäure, deren Monomer-Massenanteil variiert wurde. Der rasche Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und damit des chemischen Wärmestroms zu Beginn der Polymerisation ist auf die Bildung von Latexpartikel<sup>5</sup> zurückzuführen, die überwiegend in der Anfangsphase der Emulsionspolymerisation gebildet werden. In vielen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Anzahl der Latexpartikel.

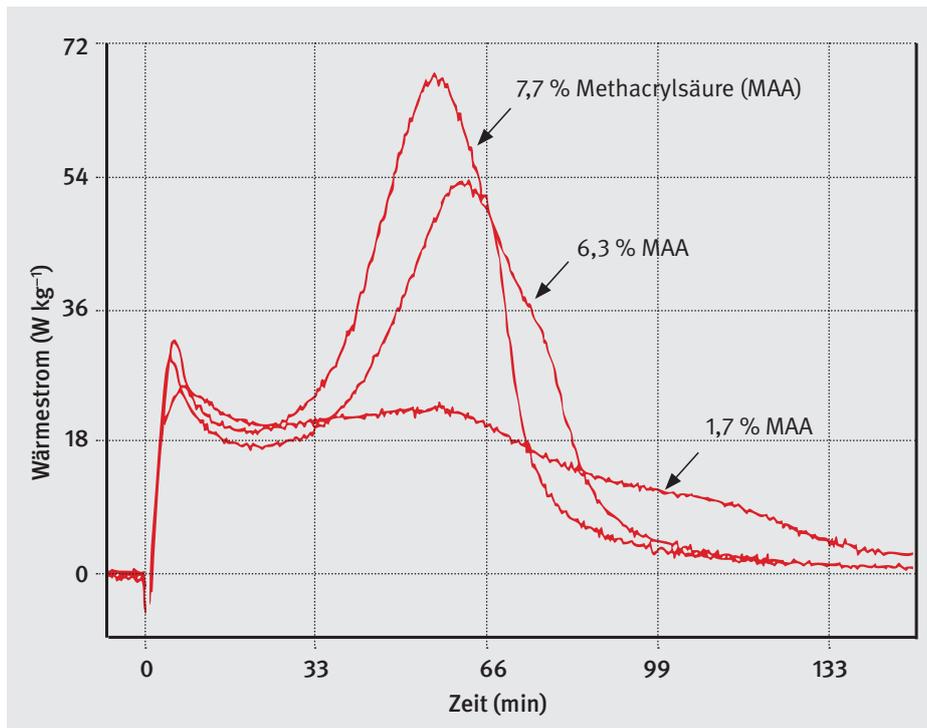


Abbildung 10: Chemischer Wärmestrom für die als Batch-Verfahren durchgeführte isotherme Emulsions-Copolymerisation von Styrol mit Methacrylsäure

Für den Fall eines höheren Massenanteils der Methacrylsäure ist im Verlauf der Copolymerisation ein erneuter Anstieg der Wärmeleistung der Reaktion zu beobachten. Dieses Phänomen tritt auf, wenn die Abbruchreaktion aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit längerer Polymerketten sich verlangsamt, aber gleichzeitig mit unveränderter Geschwindigkeit neue Startradikale (kleine bewegliche Monomere) gebildet werden. Die Konzentration der reaktiven Spezies nimmt somit zu. Diese Selbstbeschleunigung der radikalischen Polymerisation nennt man Geleffekt oder Trommsdorff-Effekt. Dieser Effekt, der formal als ein autokatalytischer Effekt in Erscheinung tritt, ist zwar phänomenologisch verstanden, kann aber bisher nur im Einzelfall für einfache Stoffsysteme durch vergleichsweise komplexe Modelle quantitativ beschrieben werden. Diese müssen die Kopplung der Viskosität an die Mikrostruktur der Polymere abbilden.

Der Zeitpunkt des Einsetzens des Geleffekts und seine Intensität hängen unter anderem von den Konzentrationen und der Art der Monomere und des Initiators sowie von der Temperatur ab. In dem gezeigten Beispiel (Abb. 10) wird deutlich, dass selbst relativ geringe Rezepturänderungen (im vorliegenden Fall die Erhöhung des Methacrylsäureanteils von 1,7 % über 6,3 % auf 7,7 %) signifikante Veränderungen zur Folge haben. Der maximale chemische Wärmestrom vergrößert sich beispielsweise von  $25 \text{ W kg}^{-1}$  auf  $54 \text{ W kg}^{-1}$  bzw.  $69 \text{ W kg}^{-1}$  und das Auftreten des Maximalwertes verschiebt sich von der Anfangsphase der Reaktion zu deutlich höheren Umsätzen.

Wird das gleiche Stoffsystem nach dem sogenannten Saatverfahren polymerisiert, resultiert ein völlig anderer Verlauf der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 11). Bei einer Saatpolymerisation wird die Teilchenbildungsperiode übersprungen, indem zu Beginn eine bestimmte Anzahl Latexpartikel vorgelegt wird, die von den Monomeren gequollen werden und während der Polymerisation nur noch die Teilchenwachstums- und die Monomerverarmungsperiode durchlaufen.

<sup>5</sup> Latexpartikel sind die mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Polymere etwa einheitlicher Größe

Nach dem Start der diskontinuierlichen Emulsionspolymerisation stellt sich ein nahezu konstanter Wärmestrom ein, wie er für die Wachstumsperiode der Latexteilchen, eine Reaktion mit formal 0. Ordnung, typisch ist.

Abhängig vom Massenanteil der Methacrylsäure (im vorliegenden Fall die Erhöhung von 1,7 % über 4,2 % auf 10 %) setzt nach zwei bis drei Stunden Reaktionszeit der Geleffekt ein und bewirkt trotz isothermer Reaktionsführung einen nahezu exponentiellen Anstieg des spezifischen chemischen Wärmestroms, der von einem Niveau von etwa  $7 \text{ W kg}^{-1}$  ausgehend Maximalwerte von bis zu  $50 \text{ W kg}^{-1}$  erreicht. Die zeitliche Änderung des spezifischen chemischen Wärmestroms beträgt bis  $3,3 \text{ W kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

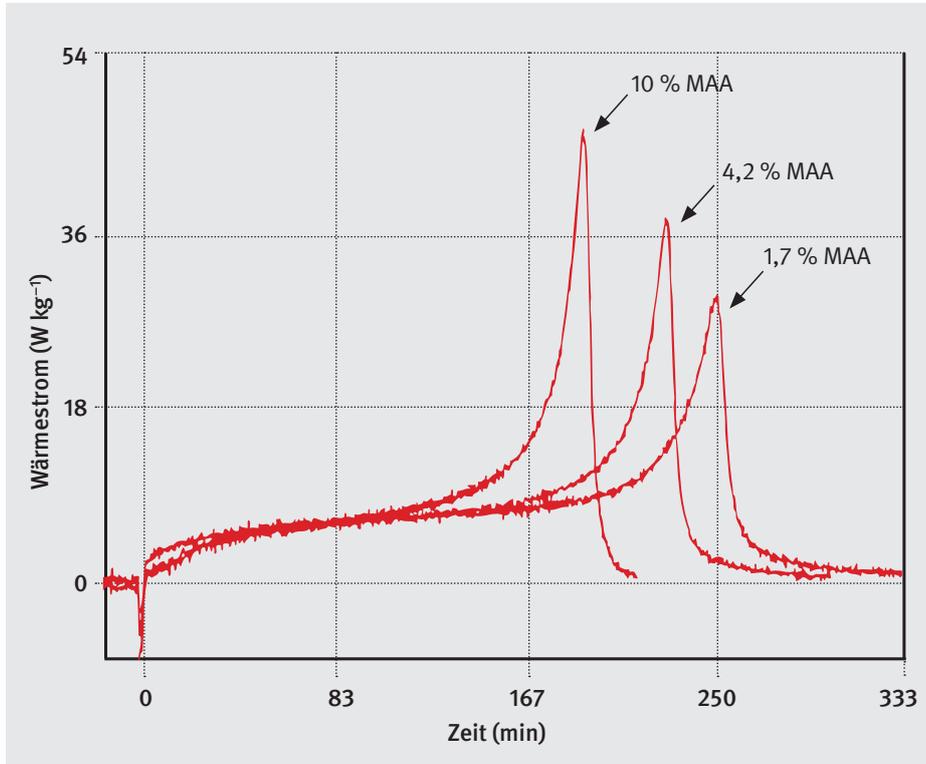


Abbildung 11: Chemischer Wärmestrom für die als Saatverfahren durchgeführte Emulsions-Copolymerisation von Styrol mit Methacrylsäure. Dargestellt ist die Abhängigkeit vom Anteil der Methacrylsäure

Mit zunehmendem Anteil der Methacrylsäure am Monomerenmischung setzt der Geleffekt bei geringeren Umsätzen ein und ist deutlich stärker ausgeprägt. Wesentlich höhere Anteile der Methacrylsäure würden unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen zu einer durchgehenden Reaktion führen. Die Möglichkeit einer fehlerhaften Chargierung der Monomere sollte für diese und für vergleichbare Emulsionspolymerisationen sicher ausgeschlossen werden.

Für eine sichere Reaktionsführung ist es unerlässlich, die Partikelgrößenverteilung des Saatlatex vor Polymerisationsbeginn experimentell zu bestimmen, um die Verwendung nicht bestimmungsgemäßer Saaten auszuschließen. Eine unerwartet geringe Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation sollte keinesfalls durch vermehrte Chargierung von Saatlatex „korrigiert“ werden. Als mögliche Ursache des nicht bestimmungsgemäßen Reaktionsverlaufs kann unter Umständen eine partielle Koagulation der Saateilchen in Frage kommen, so dass mit einer ausgeprägten Selbstbeschleunigung der Polymerisation gerechnet werden muss.

## 2.9 Weitere Besonderheiten bei Polyreaktionen

Bei Polyreaktionen ergeben sich aus folgenden Sachverhalten weitere wesentliche Unterschiede zur Synthese und Reaktionstechnik niedermolekularer Verbindungen:

- › Es besteht keine Möglichkeit einer nachträglichen Reinigung des Polymeren im technischen Maßstab. Selbst die Abtrennung kleiner Moleküle (z. B. Restmonomere, Lösemittel) bereitet Schwierigkeiten.
- › Die Konzentration der reaktiven Spezies ist vielfach außerordentlich gering, deshalb bestehen sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Edukte.
- › Bei Stufenreaktionen müssen die stöchiometrische Zusammensetzung eingehalten, monofunktionelle Verbindungen vermieden und sehr hohe Umsätze erzielt werden.

# 3 Monomere und andere reaktive Komponenten

## 3.1 Intraspezies-reaktive Komponenten

### 3.1.1 Beispiele

Basis für Polyreaktionen sind häufig reaktive Komponenten, die aufgrund ihrer Molekülstruktur – in der Regel ungesättigte Doppelbindungen oder gespannte heterocyclische Ringsysteme – mit sich selbst zur Reaktion gebracht werden können.

Beispiele:

- › Vinylmonomere (z. B. Vinylchlorid, Styrol),
- › andere Stoffe, die eine oder mehrere Doppelbindungen haben (z. B. Acrylsäure, Butadien, Propen),
- › kurzkettige Epoxide (z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid) und andere Ringsysteme.

### 3.1.2 Grundsätzliche Gefahren

Diese Komponenten sind hinsichtlich der Initiierung einer ungewollten bzw. unkontrollierten Polymerisation, der hohen Reaktionswärme und der zusätzlichen Gefahr einer Zersetzung mit Druckaufbau relativ kritisch zu bewerten.

In Abbildung 12 sind für ausgewählte Monomere die Polymerisationswärmen und die resultierenden adiabatischen Temperaturanstiege  $\Delta T_{\text{adiab}}$  zusammengestellt.

Monomer	$-\Delta H_R$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_R$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{\text{adiab}}$ (K)
Acrylnitril	77	1423	720
Acrylsäure	67	930	465
Acrylsäuremethylester	80	930	465
Butadien	73	1350	675
$\epsilon$ -Caprolactam	16	15	70
Chloropren	68	770	385
1,1-Dichlorethen	76	780	390
Ethen	101	3620	1810
Ethylenoxid	95	2160	1075
Isobuten	48	855	430
Isopren	75	1100	550
Methylmethacrylat	59	590	295
$\alpha$ -Methylstyrol	35	295	150
Propen	84	2000	1000
Propionsäurevinylester	86	860	430
Propylenoxid	76	1310	650
Styrol	70	670	335
Vinylacetat	88	1020	510
Vinylchlorid	71	1135	550

Abbildung 12: Polymerisationswärme verschiedener Monomere

#### **Hinweis**

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

Informationen zum sicheren Umgang mit ausgewählten Stoffen finden sich in den Merkblättern M 045 „Ethylenoxid, Propylenoxid“, M 049 „1,3-Butadien“, M 054 „Styrol, Polyesterharze und andere styrolhaltige Gemische“.

### **3.1.3 Maßnahmen zur sicheren Lagerung**

Um eine ungewollte Polymerisation zu verhindern, ist die vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt geforderte Transport- bzw. Lagertemperatur und die maximale Lagerdauer unbedingt einzuhalten. Weiterhin muss ein Kontakt mit Stoffen, die eine Reaktion auslösen können (dazu zählt beispielsweise auch Rost), ausgeschlossen werden.

In der Regel ist für Lagerung und Transport die Zugabe eines Stabilisators erforderlich. Entsprechende Hinweise müssen sich im Sicherheitsdatenblatt und in den Handhabungshinweisen der Hersteller wiederfinden. Aus dem Blickwinkel der Prozesssicherheit sind bei der Lagerung folgende Aspekte zu berücksichtigen, die einen Verlust der Schutzfunktion des Stabilisators bewirken können:

- › Abbau des Stabilisators durch Alterung oder Lichteinfluss,
- › Verbrauch des Stabilisators durch Radikale,
- › Entmischung des Stabilisators,
- › Ausfrieren des Stabilisators.

Die Wirksamkeit des Stabilisators ist daher regelmäßig zu kontrollieren. Ist der Stabilisator ausgefroren, so muss ausgeschlossen werden, dass durch das Aufschmelzen die Polymerisation des Monomers ausgelöst wird.

Zusätzlich sind hinsichtlich der überlagernden Atmosphäre möglicherweise Randbedingungen zu gewährleisten:

- › Bei bestimmten Stabilisatoren (beispielsweise Methylhydrochinon) ist Restsauerstoff (in der Praxis oft als „Magerluft“ bezeichnet) erforderlich.
- › Bei bestimmten Stabilisatoren (beispielsweise Phenylthiazin) ist eine Inertisierung mit Stickstoff erforderlich.

Werden Monomere von Dritten bezogen, muss der Lieferant grundsätzlich unter vorgegebenen Bedingungen die „Stabilisierung“ bzw. das „Abstoppen“ eines Systems gewährleisten. Diese vorgegebenen Bedingungen sind unbedingt einzuhalten. Im Einzelfall sollte die Stabilisierung in Frage gestellt werden.

Beim Eintrag von Monomeren in größere Lagertanks muss darüber hinaus die Gefahr einer elektrostatischen Aufladung durch Versprühen berücksichtigt werden. Entsprechende Gegenmaßnahmen sind die Inertisierung des Tanks oder die Begrenzung der Fördergeschwindigkeit.

### **3.1.4 Sicherheitstechnische Hinweise zur Vermeidung einer Anreicherung von Monomeren bei der Umsetzung**

Bei der bestimmungsgemäßen Reaktion muss der Stabilisator aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, damit die Umsetzung zum Zielprodukt erfolgen kann. Dies ist bei Einhaltung entsprechender Schutzkonzepte, die eine ungewollte Polymerisation außerhalb des Reaktionsprozesses sicher ausschließen, vertretbar.

Ein ganzheitliches Sicherheitskonzept muss auch Situationen des Prozesses berücksichtigen, bei denen ungeplant ein Verlust der Stabilisierung oder eine Anreicherung nicht umgesetzter Monomere auftreten kann. Folgende beispielhafte Abweichungen vom bestimmungsgemäßen Betrieb sind hierbei je nach Art der Anlagengestaltung und Verfahrensführung ins Kalkül zu ziehen:

- › Rücklauf von unstabilierten Monomeren aus nachgeschalteten Teilanlagen,
- › Abstreifen von Restmonomeren in andere Teilanlagen,
- › Unzureichende Durchmischung,
- › Inhomogene Vormischung der Komponenten,

- › Falsche Dosierreihenfolge,
- › Erhöhte Zugabegeschwindigkeit,
- › Ausbleiben des Anspringens der Reaktion,
- › Falsche Mengen bzw. falsches Mengenverhältnis der Komponenten,
- › Erhöhte oder verringerte Konzentration der Komponenten,
- › Verunreinigungen oder Nebenprodukte bei den Komponenten,
- › Wechselwirkung mit dem Behältermaterial.

### 3.1.5 Maßnahmen zur sicheren Prozessführung

Beim Umgang mit reaktiven Komponenten sind folgende Prozessgrößen sicherheitstechnisch zu bewerten und entsprechend im Prozess durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen:

- › Richtige Spezifikation aller Komponenten (Stoff, Konzentration, gegebenenfalls zulässige Nebenprodukte),
- › Richtige Menge, Dosierreihenfolge und -geschwindigkeit aller Komponenten,
- › Maximale und minimale Temperatur, insbesondere bei Ausfall der Kühlung oder Nutzung von Heizmedien,
- › Maximaler und minimaler Druck,
- › Maximale und minimale Reaktions- oder Verweilzeit.

Weitere wichtige Aspekte sind im Kapitel 6 beschrieben.

## 3.2 Interspezies-reaktive Komponenten

### 3.2.1 Beispiele

Basis für Polyreaktionen können auch reaktive Komponenten sein, die nur durch Wechselwirkung mit anderen Stoffen zur Reaktion gebracht werden können.

Beispiele:

- › Isocyanate (beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat),
- › Säureanhydride (beispielsweise Maleinsäureanhydrid),
- › Langkettige Epoxide,
- › Formaldehyd und formaldehydhaltige Mischungen.

### 3.2.2 Grundsätzliche Gefahren

Für diese Komponenten ist eine Stabilisierung sicherheitstechnisch nicht erforderlich, jedoch muss die Initiierung einer Reaktion beispielsweise durch den Eintrag von Fremdstoffen in Betracht gezogen werden. Zu beachten ist darüber hinaus eine mögliche Wechselwirkung mit den Werkstoffen der Anlage sowie mit Hilfs-, Kühl- und Heizmedien.

Isocyanate und Säureanhydride reagieren beispielsweise mit Wasser sowie mit alkalischen Stoffen, z. B. Natriumhydroxid, primären und sekundären Aminen, ferner mit Säuren und Alkoholen. Diese Umsetzungen laufen im Allgemeinen sehr rasch, möglicherweise unkontrolliert, und stark exotherm ab.

Bei der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser, Alkalien und Säuren entsteht Kohlendioxid, was bei Reaktionsführung in geschlossenen Systemen zu einem erheblichen Druckanstieg führt und bei der Auslegung zu beachten ist.

#### Hinweis

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

Zum Umgang mit Isocyanaten siehe insbesondere das Merkblatt M 044 „Polyurethane, Isocyanate“.

## 3.3 Weitere reaktive Komponenten

### 3.3.1 Beispiele

Basis für Polykondensationsreaktionen sind in der Regel bi- oder multifunktionelle Komponenten, die nur mit anderen Stoffen zur Reaktion gebracht werden können.

Beispiele:

- › Di- und Polyole (beispielsweise Butandiol, Ethylenglykol), weiterhin Polyether-, Polyester- und Aminopolyole sowie hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate,
- › Dicarbonsäuren (beispielsweise Adipinsäure, Malonsäure, Phthalsäure),
- › Diamine (beispielsweise Hexamethyldiamin).

### 3.3.2 Grundsätzliche Gefahren

Diese Komponenten weisen keine Selbstpolymerisation auf und stehen in dieser Schrift nicht im Fokus. Gleichwohl können auch bei diesen Komponenten Abweichungen von der üblichen Zusammensetzung (z. B. Rest-Wassergehalt) oder von der vorgegebenen Konzentration einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben.

#### **Hinweis**

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

## 4 Initiatoren, Katalysatoren und weitere Hilfsstoffe

### 4.1 Radikalbildende Initiatoren

#### 4.1.1 Beispiele

Um Polyreaktionen zu starten, werden in der Regel leicht zersetzliche, radikalbildende Initiatoren eingesetzt.

Beispiele:

- › Anorganische und organische Peroxide (beispielsweise Di-tert-Butylperoxid), sowie Wasserstoffperoxid,
- › Azoverbindungen (beispielsweise 2, 2'-Azobis(2-methylbutyronitril)),
- › C-C Initiatoren (beispielsweise 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan), die erst bei höheren Temperaturen zerfallen.

#### 4.1.2 Grundsätzliche Gefahren

Diese Komponenten werden als Radikalstarter eingesetzt, die

- › bei Temperaturanstieg (teilweise bereits bei Raumtemperatur),
- › durch Verunreinigungen oder
- › durch Lichteinfluss

zerfallen können. Sie sind aufgrund der damit verbundenen hohen Wärmefreisetzung und der Möglichkeit einer Zersetzung mit Druckaufbau oft relativ kritisch zu bewerten.

#### Hinweis

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

Informationen zum sicheren Umgang mit ausgewählten Stoffen finden sich in den Merkblättern M 001 „Organische Peroxide“, M 009 „Wasserstoffperoxid“ und M 058 „Organische Peroxide – Antworten auf häufig gestellte Fragen“.

#### 4.1.3 Maßnahmen zur sicheren Lagerung

Um eine ungewollte und unkontrollierte Zersetzung zu verhindern, ist in der Regel für Lagerung und Transport die Einhaltung einer Temperaturobergrenze erforderlich. Besteht beim Ausfrieren beispielsweise die Gefahr der Bildung schlagempfindlicher Feststoffe, ist auch die Temperaturuntergrenze sicher zu gewährleisten. Entsprechende Hinweise müssen sich im Sicherheitsdatenblatt und in den Handhabungshinweisen der Hersteller wiederfinden.

#### 4.1.4 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Die Initiatoren erfüllen die gewünschte Wirkung der Bildung von Radikalen als „Startkeime“ für Polymerisationsreaktionen nur innerhalb eines bestimmten Temperaturfensters, da die Zerfallsgeschwindigkeit der Initiatoren stark temperaturabhängig ist. Entsprechend sind für die Prozessführung die Herstellerhinweise zu beachten und für die gewünschte Synthesereaktion eine passende Auswahl zu treffen.

## 4.2 Redox-Initiatoren

### 4.2.1 Beispiele

Eine andere Möglichkeit, Polyreaktionen zu starten, ist in bestimmten Fällen die Nutzung von Redoxsystemen (drei Komponenten, die einzeln betrachtet nicht besonders gefährlich sind).

## 4.2.2 Sicherheitstechnische Hinweise

Hinsichtlich der prozesstechnischen Randbedingungen und des sicheren Umgangs sind hierbei in jedem Fall die Herstellerhinweise zu beachten. Neben der Handhabung der Einzelstoffe muss auch der Einfluss auf das Ansprungsverhalten und auf den Verlauf der Reaktion bedacht werden.

## 4.3 Katalysatoren

### 4.3.1 Beispiele

Zur Steuerung der Polyreaktionen kommen in manchen Fällen Katalysatoren zum Einsatz, die die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzen.

Beispiele:

- › Metallorganyle, die unter Wasser- oder Sauerstoffeinfluss zerfallen können und teilweise selbstentzündlich sind,
- › tertiäre Amine, z. B. Triethylamin und höhere Trialkylamine, N-Methyl-morpholin, 2-Dimethylaminoethanol, Diazabicyclo(2.2.2)octan oder N,N-Dimethylcyclohexylamin,
- › Organozinnverbindungen, z. B. Zinn-2-ethylhexoat (Zinndioctoat) und Dibutylzinndilaurat,
- › Titanverbindungen,
- › Kaliumacetat,
- › Chemikalien auf der Basis Natrium-Lactamat.

Darüber hinaus können sämtliche Säuren und Laugen katalytisch auf den Polymerisationsprozess wirken (z. B. bei Ethen- und Propylenoxid).

### 4.3.2 Sicherheitstechnische Hinweise

Hinsichtlich der prozesstechnischen Randbedingungen und des sicheren Umgangs sind hierbei in jedem Fall die Herstellerhinweise zu beachten. Neben der Handhabung der Einzelstoffe muss auch der Einfluss auf das Ansprungsverhalten und auf den Verlauf der Reaktion bedacht werden.

#### Hinweis

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

## 4.4 Aktivatoren und Promotoren, Kettenlängen- und Reaktionsgeschwindigkeitsregler

### 4.4.1 Beispiele

Zur Steuerung der Polyreaktionen kommen in manchen Fällen Aktivatoren und Promotoren sowie Kettenlängen- und Reaktionsgeschwindigkeitsregler zum Einsatz. Diese Chemikalien haben in der Regel jedoch für sich genommen keine sicherheitstechnische Bedeutung.

Beispiele:

- › Chemikalien auf Basis von Poly-Isocyanat, geblocktem Di-Isocyanat sowie aromatischem Carbodiimid für die Herstellung von Guss-Polyamid.
- › Diole und Triole (z. B. 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diethylenglykol) oder Amine (z. B. Diethyltoluoldiamin) als Vernetzer bzw. Kettenverlängerer für Polyurethane.
- › Aromatische Amine (z. B. Dimethylanilin) als Beschleuniger bei Polyesterharzen.
- › Organische Lithium-Salze als Starter bei anionischen Polymerisationen.

## 4.4.2 Sicherheitstechnische Hinweise

Hinsichtlich der prozesstechnischen Randbedingungen und des sicheren Umgangs sind hierbei in jedem Fall die Herstellerhinweise zu beachten. Neben der Handhabung der Einzelstoffe muss auch der Einfluss auf das Ansprungsverhalten und auf den Verlauf der Reaktion bedacht werden.

### Hinweis

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

## 4.5 Sonstige Hilfsstoffe

### 4.5.1 Beispiele

Um Polymere mit bestimmten Eigenschaften auszustatten, werden den Produkten verschiedene Chemikalien beigelegt. Beispiele:

- › Treibmittel, wie Wasser, Kohlenwasserstoffe (z. B. Pentan), Kohlendioxid, Fluorkohlenwasserstoffe (z. B. Pentafluorpropan).
- › Flammschutzmittel, z. B. Aluminiumhydroxid, Ammoniumpolyphosphat, Melamin, Tetrabromphthalsäureester, Trichlorpropylphosphat, Triethylphosphat.
- › Füllstoffe und Verstärker, z. B. Ruß, Kreide, Schwespat, Silikate.
- › Farbgebende Stoffe, z. B. anorganische und organische Pigmente, Ruß, Titandioxid.
- › Lösemittel, z. B. Ethylacetat, Methylethylketon, Kohlenwasserstoffe.
- › Schaumstabilisatoren, z. B. Polyethersiloxane.
- › Trennmittel, z. B. Wachse, Silikone, Metallseifen.
- › Alterungsschutzmittel, z. B. sterisch gehinderte Phenole, Benzoxazole, Polycarbodiimid.
- › Verkappungsmittel, z. B. Oxime, Phenol, alpha-Caprolactam.
- › Spezielle Zusatzstoffe, z. B. Antistatika.

### 4.5.2 Sicherheitstechnische Hinweise

Hinsichtlich der prozesstechnischen Randbedingungen und des sicheren Umgangs sind hierbei in jedem Fall die Herstellerhinweise zu beachten. Neben der Handhabung der Einzelstoffe muss auch der Einfluss auf das Ansprungsverhalten und auf den Verlauf der Reaktion bedacht werden.

### Hinweis

Weitere Eigenschaften der Stoffe, die zu einer Einstufung als Gefahrstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes führen, werden in dieser Schrift nicht weiter thematisiert, sind aber bei der Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung mit heranzuziehen. Die Gefährdungshinweise, insbesondere auch die Hinweise auf die H- und P-Sätze, sind zu beachten.

# 5 Vormischung/Formulierung

## 5.1 Vormischung/Formulierung bei Monomeren

In manchen Fällen wird das Monomer als Lösemittel für Initiatoren wie z. B. Peroxide genutzt und beispielsweise für den innerbetrieblichen Transport oder in Vorlagebehältern im Betrieb eine entsprechende Vormischung oder Formulierung hergestellt.

### 5.1.1 Grundsätzliche Gefahren

Eine Gefahr bei diesen Mischungen ist das unerwünschte Einsetzen der Reaktion im Transport- bzw. Vorlagebehälter. Die Reaktion kann beispielsweise initiiert werden durch

- › den Wärmeeintrag durch den Rührer (dissipative Energie),
- › Verunreinigungen oder
- › witterungsbedingte Wärmeeinwirkung von außen.

Zu beachten ist, dass die maximal zulässige Lager- bzw. Transporttemperatur des Peroxides<sup>6</sup> durch die Zugabe des Lösemittels zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben werden kann.

### 5.1.2 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Von einer Vormischung von Monomeren mit Initiatoren wird grundsätzlich abgeraten. Ist dies aus verfahrenstechnischen Gründen zwingend erforderlich, ist eine besondere Gefahrenanalyse erforderlich.

## 5.2 Vormischung/Formulierung bei Polyurethanen

Polyurethane entstehen durch die Reaktion von Isocyanaten mit Polyolen. Hinweise auf die sichere Reaktionsführung bei der Polyaddition finden sich in Kapitel 7.

### 5.2.1 Grundsätzliche Gefahren

Den End- oder Zwischenanwenderinnen und -anwendern werden häufig vorformulierte Polyolmischungen zur Verfügung gestellt. Während Polyole – von wenigen Ausnahmen abgesehen – relativ unkritische Substanzen sind, kann das Gefährdungspotenzial durch die beigemischten Zusatzstoffe ansteigen.

### 5.2.2 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Bei der Reaktion kann durch die stattfindende Gasabspaltung Druck aufgebaut werden, was beim Öffnen der Gieß- oder Spritzformen zu berücksichtigen ist.

Zum Einsatz kommen häufig brennbare Treibmittel (z. B. Pentan) bzw. Treibmittel, die zwar formal keinen Flammpunkt besitzen, aber unter bestimmten Bedingungen (beispielsweise hervorgerufen durch die Reaktionswärme oder unsachgemäßes Lagern der Polyolmischungen) brennbare Dämpfe erzeugen können. In diesem Fall sind Maßnahmen zum Explosionsschutz zu treffen.

---

<sup>6</sup> Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT), siehe Merkblatt M 001 – Anhang 2 Nr. 13

# 6 Kettenreaktionen (Polymerisation, Copolymerisation)

Bei den Kettenreaktionen erfolgt der Aufbau der Polymere aus (meist kurzkettigen) Molekülen, die Mehrfachbindungen oder gespannte Ringsysteme aufweisen. Die Polymerisation kann in einzelne Teilschritte zerlegt werden:

- › den Kettenstart (Initiierung),
- › eine Wachstums- oder Fortpflanzungsphase (Propagation) und
- › einen Schritt, der das Kettenwachstum beendet (Kettenabbruch).

Die Aktivierungsenergie für den Kettenstart liegt bei etwa  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für die Kettenwachstumsreaktion bei etwa  $20\text{-}50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entsprechend werden Polymerisationen überwiegend zwischen  $50$  und  $100 \text{ °C}$ , teilweise auch bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Der Kettenaufbau eines Polymermoleküls ist im Allgemeinen im Bereich von Sekunden bis wenigen Minuten abgeschlossen, in denen sich mehrere tausend Monomermoleküle an eine wachsende Kette angelagert haben. Die Konzentration der wachsenden Ketten im Reaktionsgemisch ist allerdings mit etwa  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  außerordentlich klein, wodurch diese Reaktionen sehr empfindlich gegenüber Spuren von Verunreinigungen im Reaktionsansatz werden.

## 6.1 Grundsätzliche Gefahren

Polymerisationen sind stark exotherme Reaktionen mit Reaktionsenthalpien von bis zu  $3600 \text{ kJ kg}^{-1}$  und adiabatischen Temperaturerhöhungen von bis zu  $1800 \text{ K}$ . Reaktionswärmen für die Polymerisation ausgewählter Monomere sind im Abschnitt 3.1.2 aufgeführt.

Eines der wesentlichen Probleme bei der Durchführung von Polymerisationen im technischen Maßstab stellt daher die Abfuhr des durch die Reaktion freigesetzten Wärmestroms dar. Im Rahmen der Sicherheitsbetrachtungen für Polyreaktionen sind folgende Abweichungen des bestimmungsgemäßen Betriebs immer zu berücksichtigen:

- › Fehldosierungen (Menge, Zugabegeschwindigkeit, Zeitpunkt),
- › Kühlausfall,
- › Rührerausfall.

Bei der Wärmeabfuhr können Viskositätsanstiege der Reaktionsmasse von bis zu 6 Zehnerpotenzen und die Bildung von Polymerbelägen auf den Kühlflächen zu den erschwerenden Randbedingungen gehören.

Von großer Bedeutung ist auch die Auswahl des Rührers, um eine ausreichende Homogenisierung und Durchmischung des Reaktionsgemisches zu erreichen. Die Auswahl muss sich auf Größe, Antriebsleistung, Drehgeschwindigkeit und insbesondere die Rührergeometrie beziehen.

Für die meisten radikalischen und ionischen Polymerisationen ist die Standardentropie der Polymerisation negativ, so dass das Kettenwachstum bei hohen Temperaturen als reversibel betrachtet werden muss. Die Temperatur, bei der Kettenwachstum und Depolymerisation (Zersetzung) mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, wird als „Ceiling-Temperatur“ bezeichnet. Werden beim Durchgehen einer Polymerisation Temperaturen erreicht, die in die Nähe dieser Ceiling-Temperatur kommen, muss bei der Auslegung auch die Zersetzung mit entsprechendem Druckaufbau berücksichtigt werden.

Bei Reaktionen in überkritischen Monomeren, beispielsweise bei der Hochdruck-Polymerisation von Ethylen, gibt es Prozesszustände ohne obere Explosionsgrenze. In diesem Fall führt nach Überschreiten der unteren Explosionsgrenze ein Energieeintrag (z. B. durch eine heiße Oberfläche oder eine stark exotherme Reaktion) immer zu einer Deflagration.

### Hinweis

Die hier und in den nachfolgenden Abschnitten genannten Störungen bzw. Gefahren erheben keinen Anspruch auf eine vollständige Aufzählung aller möglichen bzw. aller zu betrachtenden Abweichungen bei der Durchführung von Polyreaktionen.

## 6.2 Reaktionstypen

Zur Differenzierung der spezifischen Herausforderungen und Maßnahmen erfolgt in dieser Schrift eine Einteilung in verschiedene Typen (Abbildung 13), die in den Abschnitten 6.3 bis 6.8 näher erläutert werden. Abbildung 14 zeigt Vor- und Nachteile der verschiedenen radikalisch initiierten Polymerisationen.

	Radikalisch	Ionisch	Koordinativ
Masse	Typ 1	Typ 5	Spezialitäten
Lösung	Typ 2	Typ 6	
Suspension	Typ 3		
Emulsion	Typ 4		
Gasphase			Typ 7

Abbildung 13: Differenzierung der Reaktionstypen

	Vorteile	Nachteile	Beispiele
Masse	<ul style="list-style-type: none"> <li>› hohe Reaktorkapazität</li> <li>› geringe Aufarbeitungskosten</li> <li>› hohe Polymerreinheit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› hohe Viskosität</li> <li>› Probleme mit Wärmeabfuhr, Vermischung und Förderung</li> <li>› Wandbelagsbildung</li> </ul>	PVC, PS, PMMA, LDPE, Polyester
Lösung	<ul style="list-style-type: none"> <li>› geringe Viskosität</li> <li>› gute Wärmeabfuhr und Vermischung</li> <li>› direkte Anwendung der Polymerlösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› geringe Reaktorkapazität</li> <li>› hohe Aufarbeitungskosten</li> <li>› oft brennbare und toxische Lösemittel</li> </ul>	PVAc, PS, PAN, EPDM, BR
Suspension	<ul style="list-style-type: none"> <li>› geringe Viskosität</li> <li>› gute Wärmeabfuhr</li> <li>› geringe Aufarbeitungskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› geringe Reaktorkapazität</li> <li>› nur diskontinuierliches Verfahren</li> <li>› Abwasserprobleme</li> <li>› Wandbelagsbildung</li> </ul>	PVC, PS, PMMA, HDPE, PTFE, PP, SAN, PAN
Emulsion	<ul style="list-style-type: none"> <li>› geringe Viskosität</li> <li>› gute Wärmeabfuhr</li> <li>› hohe Geschwindigkeit und Molmassen</li> <li>› direkte Anwendung des Polymerlatex</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› hohe Aufarbeitungskosten</li> <li>› Abwasserprobleme</li> <li>› Polymerverunreinigungen</li> <li>› Wandbelagsbildung</li> </ul>	PVC, PVAc, PMMA, ABS, PTFE, CR, NBR, SBR, Polyacrylate

Abbildung 14: Vor- und Nachteile radikalisch initiierten Polymerisationen

## 6.3 Spezifische Probleme radikalisch initiierten Massepolymerisationen (Typ 1)

### 6.3.1 Beispiele

Bei der Massepolymerisation (Substanzpolymerisation) wird ohne Verdünnungsmittel gearbeitet, die Produkte werden daher in hoher Reinheit erhalten. Das entstehende Polymer löst sich im Monomer, sodass sich die Viskosität des Reaktionsgemisches mit fortschreitender Polymerisation stark erhöht.

Beispiele für radikalische Massepolymerisationen sind Reaktionen von Vinylchlorid, Styrol und Methylmethacrylat sowie die Herstellung von LDPE und Polyester.

Radikalische Massepolymerisationen haben als Besonderheit, dass die Reaktion abhängig ist von:

- › der Konzentration und der Verteilung der Monomere im Reaktor,
- › der Art und der Menge des Initiators.

## 6.3.2 Spezifische Gefahren

Radikale können 2000 bis 20.000 Monomermoleküle in der Sekunde nacheinander addieren. Bei der Zugabe des Initiators kann es zu einer (lokalen) Überkonzentration und damit zu einer heftigeren Reaktion kommen. Die Folge ist eine Kettenreaktion auch in übertragenem Sinn: starkes Kettenwachstum → Viskositätsanstieg → schlechtere Wärmeabfuhr → Temperaturerhöhung (bis zu  $1000 \text{ K min}^{-1}$ ) → Druckanstieg (teilweise über  $100 \text{ bar min}^{-1}$ ) → Versagen der Druckentlastung → Verlust der Integrität des Behälters → Produktaustritt mit Gefahren für Mensch, Umwelt und Sachwerte.

Der im Verlauf einsetzende Gel-Effekt (siehe Abschnitt 2.8) limitiert darüber hinaus den Kettenabbruch, gleichzeitig läuft der Radikalzerfall weiter, so dass es zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion kommt, was die Dynamik des Durchgehens noch verstärkt.

Weiterhin zu berücksichtigen ist der Glaseffekt am Ende der Reaktion, beispielsweise bei Polymethylmethacrylat: die Polymermoleküle und Polymerradikale sind mittlerweile so groß und unbeweglich, dass es zum Einfrieren der Monomere kommt und das Reaktionsgemisch langsam erstarrt (deswegen „Glas“). Die übrigen Monomere sind im Reaktionsgemisch zunehmend unbeweglich, weswegen die Polymerisation immer langsamer fortschreitet. Ein vollständiger Umsatz wird in der Regel nicht erreicht, so dass Restmonomere im System verbleiben, die beispielsweise aufgrund ihrer Gefahrstoffeigenschaften bei der späteren (mechanischen) Bearbeitung zu Gefährdungen führen können.

## 6.3.3 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Um ein Durchgehen der Reaktion zu vermeiden, muss die Polymerisation frühzeitig durch die automatische Zugabe einer Stopperlösung unterbrochen werden. Dabei ist eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten und die „Lebenserwartung“ des Stoppers zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 6.9.3).

Eine Notentleerung oder Druckentlastung des Reaktors ist aufgrund der Viskosität der Reaktionsmischung kein praktisches Konzept.

Bei einer Notkühlung durch Direktzugabe kalten Lösemittels ist zu bedenken, dass es beim Überschreiten der Siedetemperatur vermutlich zu einem Siedeverzug, auf jeden Fall zu einer deutlichen Erhöhung des Dampfdruckes im Behälter kommt. Bei brennbaren, niedrig siedenden Lösemitteln ist die Gefahr der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu berücksichtigen.

Zur Vermeidung des Glaseffektes kann die Reaktionsmischung durch Nachheizen oder Abstreifen von nicht umgesetzten Monomeren befreit werden.

## 6.4 Spezifische Probleme radikalisch initiiertter Lösungspolymerisationen (Typ 2)

### 6.4.1 Beispiele

Bei der Lösungspolymerisation wird mit einem Lösemittel gearbeitet (z. B. Ethylbenzol bei der Synthese von Polystyrol). Durch Verdampfung des Lösemittels und Rückführung des Kondensats (Rückflusskühlung) kann die Reaktionswärme abgeführt werden.

Beispiele für radikalische Lösungspolymerisationen sind Reaktionen von Vinylacetat, Styrol und Acrylnitril sowie die Herstellung von Butyl-Kautschuk.

Radikalische Lösungspolymerisationen haben folgende Besonderheiten:

- › Sie sind sicherheitstechnisch etwas einfacher zu handhaben als Massepolymerisationen.
- › Zur Wärmeabfuhr kann die Siedekühlung des organischen Lösemittels genutzt werden. Diese Option sollte bei der Auswahl des Lösemittels Berücksichtigung finden.

## 6.4.2 Spezifische Gefahren

Bei der Festlegung des Schutzkonzeptes sollten insbesondere folgende Abweichungen berücksichtigt werden:

- › Fluten des Kühlers mit aufwallendem Lösemittel bei starker Reaktion,
- › Unzureichende Durchmischung von zurückgeführtem Kondensat und Reaktionsgemisch,
- › Versagen der Druckentlastungseinrichtung durch Schaumbildung und Mehrphasenströmung.

## 6.4.3 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Für die Dimensionierung der Anlageteile, insbesondere des Kühlers, ist die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit eine wichtige Voraussetzung. Um die Funktion des Kühlers sicherzustellen, sind Wartung und Kontrolle von Produkt- und Kühlmittelseite (frei von Verstopfungen, Sedimenten und Belägen) von herausragender Bedeutung.

Wird zur Siedekühlung ein Lösemittel benutzt und läuft dieses als niedrigviskoses Kondensat am Rand des Reaktors in die höherviskose Reaktionsmischung zurück, kann es zum Ablösen der Reaktionsmischung von der Wand kommen („Karussellfahren“, siehe Abschnitt 2.6). Die Rückführung des Kondensats in die höherviskose Masse sollte daher in der Nähe des Rührers unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche erfolgen.

Für die Auslegung der Druckentlastungseinrichtungen ist Expertenwissen erforderlich.

## 6.5 Spezifische Probleme radikalisch initiiertter Suspensionspolymerisationen (Typ 3)

### 6.5.1 Beispiele

Bei der Suspensionspolymerisation werden wasserunlösliche Monomere in Wasser angemischt. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation werden Initiatoren verwendet, die sich ausschließlich im Monomer lösen. Die Initiator-moleküle zerfallen in den Monomertröpfchen und polymerisieren diese allmählich durch. Die Polymerisation verläuft daher in den einzelnen Monomertröpfchen quasi als Massepolymerisation, die Tropfen wandeln sich mit fortschreitender Polymerisation in feste Kügelchen um (Perlpolymerisation).

Beispiele für radikalische Suspensionspolymerisationen sind Reaktionen von Vinylchlorid, Styrol und Methylmethacrylat sowie die Herstellung von HDPE und PTFE.

Radikalische Suspensionspolymerisationen haben folgende Besonderheit:

- › durch die Wärmekapazität des wässrigen Systems kann die freiwerdende Reaktionswärme „gepuffert“ werden, was die Reaktionsführung in der Regel vereinfacht.
- › Das Reaktionsgemisch bleibt auch bei hoher Molmasse der entstehenden Polymere niedrigviskos und damit leicht rührbar.

### 6.5.2 Spezifische Gefahren

Bei einem Ausfall des Rührers bzw. der Durchmischung kommt es zu einer Phasentrennung und damit zu einem Übergang zur Massepolymerisation. Aufgrund der lokal stark erhöhten Wärmeproduktion kann es zum Durchgehen der Reaktion kommen.

### 6.5.3 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Als Maßnahmenkonzept zur Beherrschung einer Reaktion kann beispielsweise die Zugabe eines Stoppers in Betracht gezogen werden (siehe Abschnitt 6.9.3). Die Herausforderung liegt darin, dass der Stopper in der „richtigen“ Phase zum Einsatz kommt. Zur Überprüfung der Wirksamkeit sind chemische und verfahrenstechnische Tests erforderlich.

## 6.6 Spezifische Probleme radikalisch initiiertes Emulsionspolymerisationen (Typ 4)

### 6.6.1 Beispiele

Bei der Emulsionspolymerisation werden wasserunlösliche Monomere mithilfe von Tensiden in Wasser emulgiert und anschließend mit wasserlöslichen Initiatoren polymerisiert. Das Polymer fällt als fein verteilte Dispersion an, im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation werden die Latexteilchen neu aufgebaut.

Beispiele für radikalische Emulsionspolymerisationen sind Reaktionen von Vinylchlorid, Vinylacetat und Methylmethacrylat, die Copolymerisation von Acrylnitril mit Butadien und Styrol sowie die Herstellung von Polyacrylaten und Synthesekautschuk.

Radikalische Emulsionspolymerisationen haben folgende Besonderheiten:

- › Die Reaktion kann bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.
- › Durch die Wärmekapazität des wässrigen Systems kann die freiwerdende Reaktionswärme „gepuffert“ werden, was die Reaktionsführung in der Regel vereinfacht.
- › Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation schreitet die Reaktion nicht in den Monomertröpfchen fort, sondern es bilden sich Polymerpartikel aus Monomer-gequollenen Latexteilchen.
- › Das Reaktionsgemisch bleibt auch bei hoher Molmasse der entstehenden Polymere niedrigviskos und damit leicht rührbar.
- › Es handelt sich in der Regel um ein Mehr-Komponenten-System (Redox-System).

### 6.6.2 Spezifische Gefahren

Die Startphase der Reaktion erfolgt als Batch-Ansatz. Das Anspringen der Reaktion muss zuverlässig erkannt werden, die Zugabe weiterer Monomere darf erst nach dem Anspringen der Reaktion erfolgen.

Erfolgt die Zugabe weiterer Monomere zu früh oder zu spät oder fällt die Temperatur des Systems (beispielsweise in Folge einer Abkühlung durch die Zugabe kalter Monomere), findet keine Reaktion statt und es kann infolge der Akkumulation des Reaktionspotenzials zum Durchgehen der Reaktion kommen (siehe ausführliche Beschreibung in Abschnitt 6.9.1).

Das Ausmaß und damit die Auswirkungen einer Akkumulation sind aufgrund verschiedener Effekte schwer vorhersehbar:

- › der Initiator ist ein Redox-System,
- › die Akkumulation ist abhängig von der Art der Monomere, die unterschiedlich emulgierbar sind und auch selbst miteinander reagieren können.

Letzteres bedeutet insbesondere bei Copolymerisationen einen hohen Unsicherheitsfaktor. Darüber hinaus kann es durch den Gel-Effekt (siehe Abschnitt 2.8) zu einem atypischen Verlauf kommen.

### 6.6.3 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Es sind umfangreiche chemische und verfahrenstechnische Tests für den bestimmungsgemäßen und nicht bestimmungsgemäßen Fall erforderlich. Letztlich muss für den sicheren Betrieb ein ausreichendes Know-How vorhanden sein.

## 6.7 Spezifische Probleme ionisch initiiertes Polymerisationen (Typ 5 und 6)

### 6.7.1 Beispiele

Polymerisationen lassen sich auch durch ionische Initiatoren starten.

Als Initiator bei der kationischen Polymerisation fungiert beispielsweise eine Säure wie Fluorborwasserstoffsäure, welche in der Startreaktion eine Monomereinheit an der Doppelbindung protoniert.

Bei der anionischen Polymerisation wird die Reaktion durch Lithiumorganyle oder Grignard-Verbindungen gestartet. Häufig kann dabei keine Übertragungs- oder Abbruchreaktion formuliert werden, man spricht dann von einer lebenden Polymerisation.

Beispiele für ionische Masse- oder Lösungspolymerisationen sind die Reaktionen von Isobutylen, Ethylenoxid und Propylenoxid. Ionisch initiierte Polymerisationen haben als Besonderheit, dass die Reaktion abhängig ist von:

- › der Konzentration der Edukte im Reaktor,
- › der Art und Menge des Initiators (sowie gegebenenfalls des Lösemittels).

### 6.7.2 Spezifische Gefahren

Ionisch initiierte Polymerisationen sind sehr schnell ablaufende Reaktionen. Entsprechend kann es bei unzureichender Wärmeabfuhr zu einem Durchgehen der Reaktion kommen.

### 6.7.3 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Ionisch initiierte Masse- oder Lösungspolymerisationen lassen sich beispielsweise in Semi-Batch-Fahrweise über den Gasdruck der Monomere steuern. Dabei ist die Löslichkeit der Gase zu berücksichtigen, die zu einer nicht unerheblichen Nachreaktion auch bei Unterbrechung der Dosierung führen kann.

Aufgrund der Brennbarkeit und des möglichen Zerfalls der Gase sind Maßnahmen des Explosionsschutzes erforderlich.

## 6.8 Spezifische Probleme koordinativ initiiertter Polymerisationen (Typ 7)

### 6.8.1 Beispiele

Bei der koordinativen Polymerisation werden die Monomere in die Bindung zwischen der bereits entstandenen Polymerkette und einem am Ende der Polymerkette angebondenen Katalysatorfragment eingelagert. Vor dem eigentlichen Kettenwachstumsschritt erfolgt eine Koordinierung des Monomers am Polymer/Katalysator-Komplex, was eine stereospezifische Polymerisation ermöglicht.

Beispiele für koordinative Polymerisationen sind die Gasphasenreaktionen der Alpha-Olefine zu Polyolefinen (Polyethylen, Polypropylen). Als Katalysator für die Polymerisation dienen dabei Ziegler-Natta-Katalysatoren. Diese Metallkomplexverbindungen werden durch Reduktion von Übergangsmetallverbindungen (z. B. Titan- oder Chromverbindungen) mit metallorganischen Verbindungen (z. B. Diethylaluminiumchlorid) hergestellt. Sie ermöglichen eine Polymerisation bei relativ niedrigem Druck und niedriger Temperatur (z. B. zwischen 1 bar bis 5 bar und zwischen 30 °C bis 80 °C bei Polypropylen, < 60 bar und < 100 °C bei HDPE).

Gasphasenpolymerisationen haben folgende Besonderheit:

- › Die Reaktion im Wirbelbett ermöglicht einen intensiven Stoff- und Wärmeaustausch.
- › Wie bei der Massepolymerisation entstehen Produkte hoher Reinheit, zudem lässt sich das Polymer leicht abtrennen.

### 6.8.2 Spezifische Gefahren

Gasphasenreaktionen werden in der Regel bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunkts der Polymere in einem Wirbelbett durchgeführt. Kommt es infolge eines Temperaturanstieges zum Schmelzen, ist ein Aufwirbeln nicht mehr möglich und das Wirbelbett bricht zusammen. Ebenfalls führt der Ausfall der Trägergase zum Zusammenbrechen des Wirbelbettes. Daraus resultiert in beiden Fällen die Bildung einer Polymerschmelze.

Da durch das Wachsen der Polymerkette am Katalysator und durch das Aufschmelzen die Diffusionsbarriere für Ethylen stetig steigt, gelangt monomeres Ethylen immer schlechter an das katalytische Zentrum. Somit bremst sich die Polymerisation selbst aus und die Reaktion geht nicht durch.

Um die Anlagenintegrität nicht zu gefährden, muss die Anlage für den Fall der maximal erreichbaren Temperatur ausgelegt sein. Das Zusammenbrechen des Bettes ist dann nicht sicherheitskritisch, reduziert aber die Anlagenverfügbarkeit. Eine Herausforderung ist insbesondere das Entfernen des Polymerblocks nach dem Abkühlen der Masse.

## 6.9 Sicherheitskonzepte

### 6.9.1 Semi-Batch-Fahrweise

Die Semi-Batch-Fahrweise mit der Zugabe der reaktiven Komponente zu einem vorgelegten Reaktionspartner wird angewendet, um

- › das in den nicht umgesetzten Monomeren gespeicherte Reaktionspotenzial gering zu halten,
- › die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomere zu kontrollieren und
- › bestimmte Polymereigenschaften zu erzielen.

Die Semi-Batch-Fahrweise hat gegenüber der diskontinuierlichen Reaktionsführung sicherheitstechnisch relevante Vorteile:

- › Der chemische Wärmestrom folgt weitgehend der Dosiergeschwindigkeit.
- › Die latente Wärme ist im Fall der Semi-Batch-Fahrweise wesentlich geringer als im Batch-Betrieb.

Reagieren die zugegebenen Stoffe sofort ab, lässt sich eine solche Reaktion durch einen Dosierstopp rasch beenden. In der Sicherheitsbetrachtung ist ein besonderes Augenmerk darauf zu legen, durch welche Abweichungen vom Normalbetrieb es zu einer (ungewollten) Akkumulation von Reaktanden und damit zu einer Vergrößerung der latenten Wärme kommen kann.

In der Praxis wird beispielsweise eine Emulsionspolymerisation in Semi-Batch-Fahrweise, die entweder nach dem Monomer- oder dem Emulsions-Zulaufverfahren durchgeführt wird, zumeist mit einer Vorlage der Monomeren-Emulsion im Reaktor gestartet. Nach der Initiatorzugabe wird zunächst das „Anspringen“ der Polymerisation und die Latexpartikelbildung abgewartet, erst danach der Monomeren- bzw. Emulsionszulauf aktiviert. Dabei besteht die sicherheitstechnische Herausforderung darin, den Reaktionsbeginn und den geeigneten Zeitpunkt des Dosierstarts zu bestimmen.

Setzt der Monomerzulauf vor oder noch während der Teilchenbildungsperiode ein, kann es zu einer Akkumulation der Monomere im Reaktor und als Folgeerscheinung zu einer starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kommen, die ein unerwünschtes, unter Umständen auch gefährliches Ansteigen der Reaktionstemperatur nach sich zieht und im Extremfall zu einer durchgehenden Reaktion führen kann.

Im Hinblick auf eine sichere Betriebsführung ist ein verspäteter Dosierbeginn als noch ungünstiger zu bewerten. Setzt der kalte Monomerzulauf erst zu einem Zeitpunkt ein, wenn die vorgelegten Monomere bereits weitgehend umgesetzt sind, ist die chemische Wärmeleistung gering. Ist zu diesem Zeitpunkt die Manteltemperatur ebenfalls abgesenkt, wird die Reaktionsmasse „unterkühlt“ und die Polymerisation läuft mit zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit ab. In dieser Periode kommt es zum sogenannten „overfeed“, bei dem sich nicht umgesetzte Monomere im Reaktor anreichern. Die steigende Monomerkonzentration bewirkt eine wieder ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit, wobei das akkumulierte Monomer schneller abreagiert. In dieser Situation kann ein gefährliches Ansteigen der Reaktionstemperatur auftreten und im Extremfall ebenfalls zu einer durchgehenden Reaktion führen.

### 6.9.2 Kontinuierliche Reaktionsführung

Die kontinuierliche Führung einer exothermen Reaktion bietet im Wesentlichen die gleichen Vorteile wie eine Semi-Batch-Fahrweise:

- › Der chemische Wärmestrom folgt weitgehend der Zulaufgeschwindigkeit der Monomere.
- › Die latente Wärme ist wesentlich geringer als im Batch-Betrieb.

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung von Polymerisationen müssen neben den bereits beschriebenen Herausforderungen zur Beherrschung der thermischen Stabilität gegebenenfalls noch weitere Randbedingungen berücksichtigt werden. Für die Parameter Konzentration, Partikelanzahl und Viskosität können beispielsweise selbst bei isothermer Fahrweise mehrere stationäre Zustände existieren, so dass es zu oszillierenden Bedingungen kommen kann.

### 6.9.3 Abstoppen von Polymerisationen

Die Konzentrationen der reaktiven Spezies, z. B. der wachsenden Polymerradikale bei der radikalischen Polymerisation, sind mit etwa  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  außerordentlich klein. Damit sind diese Reaktionen sehr empfindlich gegenüber geringen Mengen von Radikalfängern und Verunreinigungen. Solche Radikalfänger können deshalb den Monomeren zur Stabilisierung während der Lagerung zugesetzt oder beim Eintreten einer gravierenden Störung, wie beispielsweise dem Ausfall der Kühlung, zum Abstoppen einer Polymerisation verwendet werden.

Die Wirkung eines solchen Stoppers ist in Abbildung 15 dargestellt. Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol bei  $90^\circ\text{C}$  wird nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit eine bestimmte Menge des Stoppers, im vorliegenden Fall Nonylnitrit, zugegeben. Nach vergleichsweise kurzer Zeit – es handelt sich hier um einen Laboransatz und die Viskosität ist beim vorliegenden Umsatz noch gering – kommt die Polymerisation praktisch zum Erliegen.

Die thermisch gebildeten Radikale reagieren nun nahezu vollständig mit dem Nonylnitrit ab, so dass die als Parallelreaktion ablaufende Polymerisation nicht mehr messbar ist. Dabei wird jedoch der Stopper umgesetzt und nach einer Totzeit  $t_d$  von etwa 30 Minuten springt die Polymerisation erneut an. Der Stopper beendet in dem hier gezeigten Beispiel also nicht die radikalische Polymerisation, vielmehr findet parallel eine wesentlich schnellere Reaktion statt.

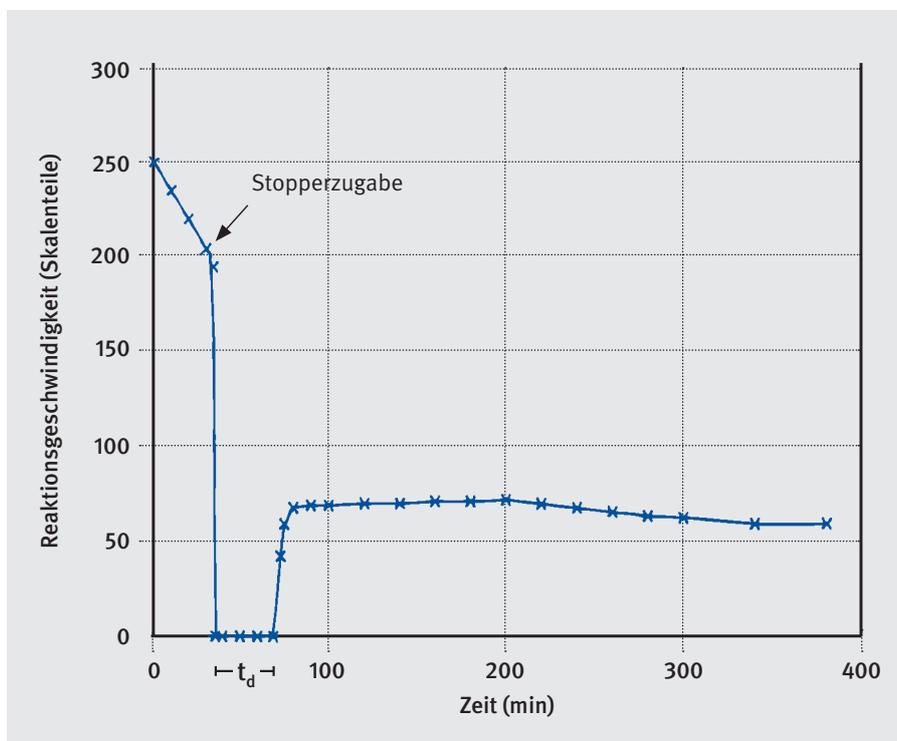


Abbildung 15: Wirkung eines Stoppers

Ist der Radikalfänger die Unterschusskomponente, setzt nach dessen Verbrauch die Polymerisation wieder ein. Dieser Sachverhalt ist in der Praxis leider einige Male missachtet worden, so dass es zu einer durchgehenden Reaktion kam. Es sollte daher die Zeitspanne, in der der Stopper aktiv ist, ausreichend bemessen und genutzt werden, um die ursprüngliche Störung zu beseitigen oder andere wirksame Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Die Zeit, während der der Stopper die Polymerisation nahezu zum Erliegen bringt, hängt von der Art und Menge des Stoppers und des Monomers, vom eingesetzten Initiator und der Temperatur im Behälter ab. In vielen Fällen besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Stoppermenge und aktiver Zeitspanne, so dass die Wirksamkeit vorher experimentell zu überprüfen ist.

## 7 Stufenreaktionen (Polykondensation, Polyaddition)

Bei den Stufenreaktionen erfolgt der Aufbau der Polymere aus Molekülen, die zwei funktionelle Gruppen tragen. Die Aktivierungsenergie liegt im Allgemeinen bei etwa  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , entsprechend werden die Reaktionen bei höheren Temperaturen (zwischen  $150 \text{ °C}$  und  $250 \text{ °C}$ ) durchgeführt.

Stufenreaktionen laufen meist langsam ab. Die bifunktionellen Edukte reagieren zunächst zu Dimeren und Oligomeren. Polymermoleküle werden erst im Bereich hoher Umsätze nach vielen Stunden Reaktionszeit gebildet.

Zudem handelt es sich bei Polykondensationen um Gleichgewichtsreaktionen, wobei zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des gewünschten Produktes das niedermolekulare Nebenprodukt aus dem Reaktionsansatz entfernt werden muss.

Bei der Reaktion von Diolen mit ungesättigten Dicarbonsäuren (z. B. Maleinsäure) entstehen ungesättigte Polyester, die, beispielsweise in Styrol gelöst, als flüssige Reaktionsharze in den Handel kommen. Die ungesättigten Polyester polymerisieren mit Styrol nach Zugabe von Initiatoren (Härtern) in der Wärme (Warmhärtung) oder nach Zugabe von Initiatoren und Beschleunigern bei Raumtemperatur (Kalthärtung). Dabei vernetzen die Polyester-moleküle über Styrolbrücken.

### 7.1 Grundsätzliche Gefahren

Polykondensationen verlaufen endotherm oder weisen eine vergleichsweise geringe Wärmetönung auf. Ohne das Abdestillieren des gebildeten Kondensationsproduktes (je nach Reaktion z. B. Wasser) erreicht die Reaktion meist schnell den Gleichgewichtspunkt und kommt zum Stillstand. Daher steht in der Regel nicht die Reaktionswärme, sondern der mögliche Druckanstieg durch das Sieden des gebildeten Kondensationsproduktes im Fokus der Sicherheitstechnik.

Einige Polyadditionen verlaufen dagegen stark exotherm mit Reaktionsenthalpien von bis zu  $3600 \text{ kJ kg}^{-1}$  und adiabatischen Temperaturerhöhungen von bis zu  $1800 \text{ K}$ . Typische Reaktionswärmern für die Umsetzung zeigt Abbildung 16. Abbildung 17 zeigt die Berechnung des adiabatischen Temperaturanstiegs anhand eines Beispiels.

Reaktionssystem	$-\Delta H_R \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Phenol + Formaldehyd (+ Alkali)	$28 \pm 7$
Phenol + Formaldehyd (+ Säure)	$75 \pm 15$
Neutralisation	50
Alkohol + Säureanhydrid	$67 \pm 3$
Isocyanat + Nucleophil	$70 \pm 10$
Epoxid + Säure	$110 \pm 10$
Diels-Alder-Reaktion	$160 \pm 10$

Abbildung 16: Typische Reaktionswärmern

Wie bei den Kettenreaktionen liegt die sicherheitstechnische Herausforderung in der Wärmeabfuhr bei gleichzeitigem Viskositätsanstieg. Im Rahmen der Sicherheitsbetrachtungen für Polyreaktionen sind folgende Abweichungen des bestimmungsgemäßen Betriebs immer zu berücksichtigen:

- › Fehldosierungen (Menge, Zugabegeschwindigkeit, Zeitpunkt),
- › Kühlungsausfall,
- › Rührerausfall.

Kommt es bei Polyadditionen nach Vereinigung der Komponenten zum Anlaufen der Reaktion, ist dieser Prozess in der Regel nicht mehr zu stoppen. Ein Beispiel hierfür ist die „Harz-Härter-Reaktion“ beim Aushärten von Epoxidharzen. Die reaktiven Ethylenoxidringe der Epoxidharze reagieren dabei in einer stark exothermen Additionsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Amine, die als Härter zugegeben werden. Epoxidharz wird daher üblicherweise in zwei Komponenten geliefert, die vom Anwender zu mischen sind. Die so genannte „A-Komponente“ enthält meist das Epoxidharz, die „B-Komponente“ den Härter, der in einem vorbestimmten Mischungsverhältnis dem Harz zuzugeben ist.

Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Isocyanate reagieren mit alkalischen Stoffen, z. B. Natriumhydroxid, Ammoniak, primären und sekundären Aminen, ferner mit Säuren und Alkoholen. Diese Umsetzungen laufen im Allgemeinen sehr rasch und stark exotherm ab. Bei der Reaktion mit Wasser, Alkalien und Säuren entsteht Kohlendioxid, was bei

Reaktionsführung in geschlossenen Systemen zu einem erheblichen Druckanstieg führen kann und bei der Auslegung zu beachten ist.

Mit einer angenommenen Wärmekapazität von  $2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  lässt sich für einen Batch-Ansatz die adiabatische Temperaturerhöhung bei Ausfall der Kühlung abschätzen.

**Beispiel:**

Alkydharz A, erste Stufe. Im Kessel liegen bei einer 100 kg-Charge vor:

- › 166 mol Phthalsäureanhydrid
- › 83 mol Glyzerin
- › 110 mol Epoxid

Zuerst reagieren 166 mol Phthalsäureanhydrid mit 83 mol Glyzerin:

- ›  $166 \text{ mol} \cdot 67 \text{ kJ mol}^{-1} = 11.122 \text{ kJ}$

Die gebildeten Halbester reagieren dann vollständig mit den 110 mol Epoxid:

- ›  $110 \text{ mol} \cdot 110 \text{ kJ mol}^{-1} = 12.100 \text{ kJ}$

In der Summe werden  $11.122 \text{ kJ} + 12.100 \text{ kJ} = 23.222 \text{ kJ}$  frei.

Im Kessel befinden sich zu diesem Zeitpunkt 60,06 kg Material.

Die adiabatische Temperaturerhöhung beträgt in diesem Beispiel:

$$\Delta T = \frac{23.222 \text{ kJ}}{60,06 \text{ kg} \cdot 2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 193 \text{ K}$$

Abbildung 17: Berechnung des adiabatischen Temperaturanstiegs

## 7.2 Sicherheitstechnische Hinweise für die Prozessführung

Die Verarbeitungsdauer von Reaktionsharzmassen wird Topfzeit genannt. Diese hängt ab von

- › der Verarbeitungstemperatur,
- › der Einstellung der Reaktionsharzmassen und
- › der Ansatzgröße.

Übliche Topfzeiten liegen bei einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden. Während der Topfzeit steigt die Viskosität des Harzes in einer nichtlinearen Kurve immer weiter an, bis schließlich keine Verarbeitung mehr möglich ist. Die Topfzeit wird in der Regel für einen Harz/Härter-Ansatz von 100 g angegeben. Größere Verarbeitungsmengen haben daher eine wesentlich kürzere Verarbeitungszeit.

Eine Erwärmung des angemischten Harzes verringert die Viskosität und verbessert dadurch im Allgemeinen die Verarbeitbarkeit, verkürzt aber auch die Topfzeit.

Niedrigreaktive Epoxidharze benötigen lange Härtezeiten und möglichst eine erhöhte Härtungstemperatur (30 bis 40 °C). Eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur um 10 K bewirkt nach der Faustregel von Arrhenius eine Halbierung der Topf- bzw. Aushärtezeit. Bei Bedarf können noch Beschleuniger zugegeben werden, die die Reaktionszeit verkürzen. Niedrigreaktive Epoxidharze können zur vollständigen Vernetzung und zum Erreichen einer höheren Wärmeformbeständigkeit nach der Aushärtung einer Warmhärtung unterzogen werden („Temperung“).

Hochreaktive Epoxidharze dagegen können bis zum Anspringen der Reaktion eine längere Anlaufzeit benötigen. Nach dem Start der Reaktion kann das System dann aber insbesondere bei größeren Volumina rasch unter hoher Wärmeproduktion durchreagieren.

Beim Einsatz brennbarer Treibmittel (z. B. Pentan) können unter bestimmten Bedingungen (beispielsweise durch die Reaktionswärme oder unsachgemäßes Lagern der Polyolmischungen) explosionsfähige Dampf-/Luft-Gemische entstehen. In diesem Fall müssen Maßnahmen des Explosionsschutzes getroffen werden.

# 8 Umgang mit und Verarbeitung von polymerisationsfähigen Systemen

## 8.1 Compoundieren

Beim Compoundieren von Kunststoffen bzw. ihren Vorprodukten erfolgt das Einarbeiten verschiedener Zuschlagstoffe, um die Eigenschaften zu modifizieren. Hierzu zählt beispielsweise die Zugabe von Flammschutzmitteln, Weichmachern oder Farbstoffen. Je nach späterem Verwendungszweck werden manchmal zwanzig oder mehr Komponenten zugesetzt.

Durch die Verarbeitung der Feststoffe mittels Extruder oder Rotor-Stator-Systemen kommt es durch die Scherarbeit zu einem Wärmeeintrag in das System, der in Verbindung mit entsprechenden Verweilzeiten bei hoher Temperatur zu einer Zersetzung der Produkte, zum Freiwerden von Gefahrstoffen und zu Bränden führen kann.

Entsprechend sind Maßnahmen zu treffen<sup>7</sup>,

- › den Wärmeeintrag zu begrenzen oder rechtzeitig zu unterbrechen,
- › eine Entleerung des Mixers zu ermöglichen,
- › die gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodukte gefahrlos abzuleiten,
- › eine Entzündung des Produktes durch Reduktion bzw. Ausschluss von Luftsauerstoff zu verhindern,
- › einen Brand frühzeitig zu erkennen und zu löschen.

## 8.2 (Nach-)Verwenden von Prepolymeren

Die sicherheitstechnischen Herausforderungen beim (Nach-) Verwenden von Prepolymeren entsprechen im Wesentlichen den Fragestellungen, die bereits beim Umgang mit Monomeren (siehe Abschnitt 3.1 und Kapitel 6) dargestellt sind. Insbesondere folgende Aspekte sind beim (Nach-) Verwenden von Prepolymeren zu beachten und gegebenenfalls mit entsprechenden Maßnahmen zu gewährleisten:

- › Haltbarkeit des Stabilisators,
- › Einhaltung einer bestimmten Temperatur bis zur weiteren Verarbeitung, um eine vorzeitig anlaufende Polymerisation auszuschließen,
- › Wärmeabfuhr bei der bestimmungsgemäßen Reaktion,
- › Gegebenenfalls Druckentlastung der Treibmittel.

## 8.3 (Nach-)Verwenden von Reaktivharzen

Die sicherheitstechnischen Herausforderungen beim (Nach-) Verwenden von Reaktivharzen, beispielsweise Tränk- und Träufelharzen, entsprechen im Wesentlichen den Fragestellungen, die bereits bei den Stufenreaktionen (siehe Kapitel 7) dargestellt sind. Insbesondere folgende Aspekte sind beim (Nach-) Verwenden von Reaktivharzen zu beachten und gegebenenfalls mit entsprechenden Maßnahmen zu gewährleisten:

- › Kontrolle der Einsatzstoffe und des Mischungsverhältnisses,
- › Wärmeabfuhr bei der bestimmungsgemäßen Reaktion,
- › Gegebenenfalls Druckentlastung der Treibmittel.

## 8.4 (Nach-)Verwenden von Hybridsystemen

Die sicherheitstechnischen Herausforderungen beim (Nach-) Verwenden von Hybridsystemen entsprechen je nach Reaktionstyp den Fragestellungen, die bereits bei Ketten- bzw. Stufenreaktionen (siehe Kapitel 6 und 7) dargestellt sind.

---

<sup>7</sup> Siehe Anhang 2 Nr. 26

# Anhang 1: Glossar

Abkürzung	Bedeutung	Typ
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat	Copolymer
BR	Butadien-Kautschuk	Polymer
CA	Celluloseacetat	Polykondensat
CR	Chloropren-Kautschuk	Polymer
DABCO	Diazabicyclo(2.2.2)octan	Katalysator
DBTL	Dibutylzinndilaurat	Katalysator
DETDA	Diethyltoluoldiamin	Hilfsstoff
DMCHA	N,N-Dimethylcyclohexyl-amin	Katalysator
DMEA	2-Dimethylaminoethanol	Katalysator
EO	Ethylenoxid	Monomer
EP	Epoxidharz	Polyaddukt
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk	Polymer
HDI	Hexamethylendiisocyanat	Rohstoff
HDPE	High Density-Polyethylen	Polymer
IPDI	Isophorondiisocyanat	Rohstoff
LDPE	Low Density-Polyethylen	Polymer
MAA	Methacrylsäure	Monomer
MDA	4,4'-Methylendianilin	Nebenprodukt
MDI	Diphenylmethandiisocyanat (Methylendiphenyldiisocyanat)	Rohstoff
MeHQ	Methylhydrochinon	Stabilisator
MF	Melamin-Formaldehyd-Harz	Polykondensat
MSA	Maleinsäureanhydrid	Rohstoff
NBR	Nitrilkautschuk (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk)	Polymer
NDI	Naphthylendiisocyanat	Rohstoff
NMM	N-Methyl-morpholin	Katalysator
NR	Naturkautschuk (Natural Rubber)	Natürliches Polymer
PA	Polyamid	Polykondensat
PAN	Polyacrylnitril	Polymer
PBT	Polybutylenterephthalat	Polykondensat
PC	Polycarbonat	Polykondensat
PE	Polyethylen	Polymer
PEG	Polyethylenglykol	Polymer
PET	Polyethylenterephthalat	Polykondensat
PF	Phenol-Formaldehyd-Harz	Polykondensat
PMMA	Polymethylmethacrylat	Polymer
PO	Propylenoxid	Monomer

Abkürzung	Bedeutung	Typ
<b>POM</b>	Polyoximethylen	Polymer
<b>PP</b>	Polypropylen	Polymer
<b>PPG</b>	Polypropylenglykol	Polymer
<b>PS</b>	Polystyrol	Polymer
<b>PSA</b>	Phthalsäureanhydrid	Rohstoff
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen	Polymer
<b>PU, PUR</b>	Polyurethan	Polykondensat
<b>PVAc</b>	Polyvinylacetat	Polymer
<b>PVC</b>	Polyvinylchlorid	Polymer
<b>SAN</b>	Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat	Copolymer
<b>SBR</b>	Styrol-Butadien-Kautschuk	Copolymer
<b>TCP</b>	Trichlorpropylphosphat	Hilfsstoff
<b>TDA</b>	2,4-Toluylendiamin	Nebenprodukt
<b>TDI</b>	Toluol-2,4-diisocyanat	Rohstoff
<b>TEP</b>	Triethylphosphat	Hilfsstoff
<b>TMDI</b>	Trimethylhexamethylendiisocyanat	Rohstoff
<b>TPU</b>	Thermoplastische Polyurethane	Polyaddukt
<b>VC</b>	Vinylchlorid	Monomer
<b>UF</b>	Harnstoff-(Urethan-) Formaldehydharz	Polykondensat
<b>UP</b>	Ungesättigtes Polyester-Harz	Polykondensat

Siehe auch [http://de.wikipedia.org/wiki/Liste\\_der\\_Kunststoffe](http://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_Kunststoffe)

## Anhang 2: Literaturverzeichnis

**Verbindliche Rechtsnormen** sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde bzw. des zuständigen Unfallversicherungsträgers (z. B. Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

**Keine verbindlichen Rechtsnormen** sind Technische Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

### Fundstellen im Internet

Die Merkblattreihen der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 1750 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten.

Weitere Informationen unter [www.kompendium-as.de](http://www.kompendium-as.de).

Zahlreiche aktuelle Informationen bietet die Homepage der BG RCI unter [www.bgrci.de/praevention](http://www.bgrci.de/praevention) und [fachwissen.bgrci.de](http://fachwissen.bgrci.de).

Detailinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI sowie Bestellung unter [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de).

Ausgewählte Merkblätter, Anhänge und Vordrucke aus Merkblättern und DGUV Regeln sowie ergänzende Arbeitshilfen werden im Downloadcenter Prävention unter [downloadcenter.bgrci.de](http://downloadcenter.bgrci.de) zur Verfügung gestellt.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter [publikationen.dguv.de](http://publikationen.dguv.de) zu finden.

**Seit dem 1. Mai 2014 gilt für das Vorschriften- und Regelwerk der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) eine neue Systematik und Nummerierung.**

# 1. Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

**Bezugsquelle: Buchhandel**

**Freier Download unter [www.bundesrecht.juris.de](http://www.bundesrecht.juris.de) (Gesetze und Verordnungen) bzw. [www.baua.de](http://www.baua.de) (Technische Regeln). TRAS sind auch zu finden unter [www.sfk-taa.de/publikationen/tras\\_pub.htm](http://www.sfk-taa.de/publikationen/tras_pub.htm)**

- 1 Siebtes Buch Sozialgesetzbuch – Gesetzliche Unfallversicherung (SBG VII)
- 2 Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG)
- 3 Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS)
- 4 Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG)
- 5 Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)
- 6 Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere
- 7 TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen
- 8 Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV)
- 9 Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung – 12. BImSchV)
- 10 Gesetz über die Bereitstellung von Produkten auf dem Markt (Produktsicherheitsgesetz – ProdSG) mit entsprechenden Verordnungen (ProdSV)

# 2. Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, DGUV Informationen, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

**Bezugsquellen: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de) oder Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de), [verkauf@jedermann.de](mailto:verkauf@jedermann.de)**

*Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.*

- 11 Merkblatt A 001: Schriften und Medien für Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit
- 12 Merkblatt A 010: Betriebsanweisungen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (DGUV Information 213-051, bisher BGI 566)
- 13 Merkblatt M 001: Organische Peroxide (DGUV Information 213-069, bisher BGI 752)
- 14 Merkblatt M 009: Wasserstoffperoxid (bisher BGI 782)
- 15 Merkblatt M 044: Polyurethane/Isocyanate (DGUV Information 213-078, bisher BGI 524)
- 16 Merkblatt M 045: Ethylenoxid/Propylenoxid (bisher BGI 882)
- 17 Merkblatt M 049: 1,3-Butadien (bisher BGI 558)
- 18 Merkblatt M 054: Styrol/Polyesterharze und andere styrolhaltige Gemische (DGUV Information 213-081, bisher BGI 613)
- 19 Merkblatt M 058: Organische Peroxide – Antworten auf häufig gestellte Fragen (DGUV Information 213-096, bisher BGI/GUV-I 8619)
- 20 Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen (DGUV Information 213-063, bisher BGI 541)
- 21 Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen (DGUV Information 213-064, bisher BGI 542)
- 22 Merkblatt R 003: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und Bewerten (DGUV Information 213-065, bisher BGI 747)
- 23 Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse (DGUV Information 213-067, bisher BGI 828)
- 24 Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb (DGUV Information 213-068, bisher BGI 5002)
- 25 Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe (bisher BGI/GUV-I 5153)

# 3. Normen

**Bezugsquellen: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, [www.beuth.de](http://www.beuth.de) bzw. VDE-Verlag GmbH, Bismarckstraße 33, 10625 Berlin, [www.vde-verlag.de](http://www.vde-verlag.de)**

- 26 DIN EN 12013:2009 Kunststoff- und Gummimaschinen – Innenmischer – Sicherheitsanforderungen

# 4. Andere Schriften

**Bezugsquellen: Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de) und Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 101480, 69004 Heidelberg, [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de)**

- 27 ISSA-01: Das PAAG-Verfahren – Methodik, Anwendung, Beispiele
- 28 ISSA-02: Gefahrenermittlung und Gefahrenbewertung in der Anlagensicherheit – Praxisbewährte Methoden

# Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung.  
Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Titelbild: © iStock

Abbildungen 1–5, 7–11, 14, 15:  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

Abbildungen 16, 17:  
Axalta Coating Systems Germany GmbH  
Märkische Straße 243  
42281 Wuppertal

Arbeitskreis „Exotherme Reaktionen“

