

**Experimentelle Untersuchungen,
deterministische Modellierung und Monte-Carlo-Simulation
zur Emulsionspolymerisation von Styrol und *n*-BMA**

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik

der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Ira Fresen
aus Winterberg-Grönebach

Paderborn 2001

Referent: Prof. Dr. H.-U. Moritz, Universität Hamburg

Korreferent: Prof. Dr. H.-J. Warnecke, Universität Paderborn

eingereicht am: 31. Oktober 2001

mündliche Prüfung am: 29. November 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1994 bis Oktober 2001 im Fach Technische Chemie des Fachbereichs 13 der Universität Paderborn unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas, sowie für die gewährte Freizügigkeit bei der Bearbeitung der Thematik. Ferner haben seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine zahlreichen Anregungen viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Warnecke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht:

1. I. Fresen, H.-U. Moritz

“Monte-Carlo-Methoden als Werkzeuge zur Modellierung der Kinetik der Emulsionspolymerisation von Styrol”

Software-Entwicklung in der Chemie 11, Ed. G. Fels, V. Schubert, Pabeba Verlag, Paderborn, 243-248 (1997), ISBN 3-928522-16-7

2. S. Bartsch, W.-M. Kulicke, I. Fresen, H.-U. Moritz

„Seeded emulsion polymerization of styrene: Determination of particle size by flow field-flow fractionation coupled with multi-angle laser light scattering“

Acta Polym., **50**, 373-380 (1999)

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Einleitung	3
3. Modellierung der chemischen Kinetik	5
3.1. Deterministische Simulation der chemischen Kinetik	5
3.2. Grundlegende Betrachtungen zur Monte-Carlo-Methode	7
3.3. Stochastische Formulierung der chemischen Kinetik	9
3.3.1. Physikalische Grundlagen des stochastischen Ansatzes	10
3.3.2. Die stochastische Zeitentwicklung von chemischen Reaktionen	13
3.3.3. Simulation einer Folgereaktion mit verschiedenen Methoden	17
4. Problemstellung	21
5. Radikalische Polymerisation	22
5.1. Mechanismus	22
5.2. Kinetik der radikalischen Polymerisation	23
5.3. Hochumsatzkinetik	26
5.3.1. Vergleich zwischen Ideal- und Realkinetik	26
5.3.2. Allgemeine Modellansätze	28
5.3.3. Hochumsatzmodell von W. Y. Chiu, G. M. Carratt und D. S. Soong	29
5.3.4. Hochumsatzmodell von M. Buback	31
5.3.5. Hochumsatzmodell von D. Panke	33
5.4. Modellierung der Suspensionspolymerisation	37
5.4.1. Deterministische Simulation	37
5.4.2. Stochastische Simulation	38
5.4.3. Vergleich von deterministischer und stochastischer Simulation	42
5.5. Emulsionspolymerisation	43
5.5.1. Qualitative Theorie	44
5.5.2. Polymerisationstechniken	49
5.5.3. Physische Aspekte	50
5.6. Modellierung der Saat-Emulsionspolymerisation	54
5.6.1. Deterministische Simulation	55
5.6.1.1. Theoretische Grundlagen zur Radikalbilanzierung	59
5.6.1.2. Modellansätze zur Radikalbilanzierung	62
5.6.1.3. Modellierung des Radikaleintritts	66
5.6.1.4. Modellierung des Radikalaustritts	71
5.6.1.5. Kombination von Ein- und Austrittsmodell	74
5.6.1.6. Berechnung der mittleren Molmassen	75
5.6.1.7. Zeitentwicklung der Teilchengrößenverteilung	78
5.6.1.8. Formulierung eines deterministischen Modellkonzepts	80
5.6.2. Stochastische Simulation	82

6. Experimente zur Emulsionspolymerisation	86
6.1. Versuchsplanung	86
6.2. Grundsätzliche Operationen zur Versuchsdurchführung	86
6.2.1. Isoperibole Kalorimetrie	87
6.2.2. Scheibenzentrifuge	88
6.2.3. Fluß-Feldfluß-Fraktionierung	89
6.2.4. Gelpermeationschromatographie	90
6.3. Versuche zur Emulsionspolymerisation von Styrol	91
6.3.1. Stufenpolymerisation	92
6.3.2. Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum	102
6.3.3. Polymerisation mit Start in der Teilchenwachstumsphase	106
6.4. Versuche zur Emulsionspolymerisation von <i>n</i> -BMA	110
6.4.1. Stufenpolymerisation	111
6.4.2. Polymerisation mit Start in der Teilchenwachstumsphase	112
7. Modellierungsergebnisse und Diskussion	115
7.1. Anpassungen der Emulsionspolymerisation von Styrol	115
7.1.1. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Panke	115
7.1.2. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Buback	123
7.1.3. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Chiu et al.	127
7.2. Anpassungen der Emulsionspolymerisation von <i>n</i> -BMA	131
7.2.1. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Panke	131
7.2.2. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Buback	132
7.3. Stochastische Simulation	134
7.3.1. Stufenpolymerisation von Styrol	135
7.3.2. Emulsionspolymerisation von Styrol mit Start im Intervall II	156
7.3.3. Emulsionspolymerisation von <i>n</i> -BMA	166
7.4. Mehrwert der Monte-Carlo-Rechnungen	173
7.4.1. Molmassenverteilungen	173
7.4.2. Simulation bimodaler Saaten	174
7.4.3. Simulation der Wasserphasenkinetik	183
8. Zusammenfassung und Ausblick	187
9. Mathematischer und programmiertechnischer Anhang	191
9.1. Master-Gleichung	191
9.2. Alternative Lösungsverfahren für die stochastische Simulation	192
9.3. Herleitung der Momentgleichungen für die Suspensionspolymerisation	194
9.4. Herleitung der Gleichung für den Primäreintrittskoeffizienten	199
9.5. Simulationsprogramm für eine Folgereaktion	200
9.6. Realisierung der Monte-Carlo-Methode	201
9.7. Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien	202

9.8. Stoffdaten und kinetischen Konstanten	204
9.8.1. Suspensionspolymerisation von Styrol	204
9.8.2. Emulsionspolymerisation von Styrol und <i>n</i> -BMA	204
9.9. Angepaßten Parameter	205
9.9.1. Emulsionspolymerisation von Styrol	205
9.9.2. Emulsionspolymerisation von <i>n</i> -BMA	210
9.10. Partikel- und Monomermolekülzahlen sowie CPU-Zeiten	211
9.10.1. Emulsionspolymerisation von Styrol	211
9.10.2. Emulsionspolymerisation von <i>n</i> -BMA	213
10. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	214
11. Literaturverzeichnis	219

1. Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung der Kinetik der Emulsionspolymerisation. Die Abbildung der zu entwickelnden Modelle sollte sowohl deterministisch über ein Differentialgleichungssystem als auch stochastisch mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode erfolgen. Für die Prüfung der Modelle sind umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Emulsionspolymerisation an den Monomeren Styrol und *n*-BMA mit Hilfe der Saattechnik in einem isoperibolen Kalorimeter durchgeführt worden.

Im Einzelnen wurden Stufenpolymerisationen monodisperser und bimodaler Saaten vermessen, die jeweils in der Monomerarmungsphase starteten. Für die einzelnen Serien wurden sowohl die Partikeldurchmesser der Ausgangslatices als auch die Initiatorkonzentration variiert. Durch eine Verringerung des Partikeldurchmessers der Ausgangssaat auf 30 nm sowie durch eine stufenweise Nachseifung gelang es, maximale Stufenzahlen bis 14 zu erreichen. Des weiteren wurden Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase unter Variation des Polymer-Monomer-Massenverhältnis, der Teilchengröße und der Initiatorkonzentration durchgeführt.

Zur Anpassung aller experimentellen Wärmestromkurven wurde ein deterministisches Simulationsprogramm eingesetzt, dessen Modell sich durch eine Kopplung von Ein- und Austrittsprozeß, die durch eine Radikalbilanzierung in der Wasserphase erreicht wird, auszeichnet. Dadurch wird die Wechselwirkung der aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale mit den aus den Latexteilchen ausgetretenen Monomerradikalen bei veränderlicher Monomerkonzentration in der Wasserphase berücksichtigt. Ferner erfaßt das Modell den Wiedereintritt desorbierter Monomer-radikale. Das Simulationsprogramm erlaubt zudem die Berechnung der kumulativen mittleren Molmassen basierend auf den abgeleiteten Momentengleichungen.

Die gemessenen Wärmestromkurven konnten unter Verwendung der Hochumsatzmodelle von Panke und Buback erfolgreich angepaßt werden, wobei eine eindeutige Abhängigkeit jeweils zweier Geleffektparameter vom Partikelvolumen nachgewiesen wurde. Hingegen wurde für das Hochumsatzmodell von Chiu et al. belegt, daß seine Übertragung auf die Emulsionspolymerisation wegen des Einbezugs der Radikal-konzentration zur Beschreibung der Stärke von Gel- und Glaseffekt nicht möglich ist.

Die Monte-Carlo-Methode ermöglicht im Gegensatz zum Differentialgleichungssystem eine individuelle Betrachtung von Reaktionen und Reaktionsorten. Die Erfassung jedes einzelnen Latexteilchens sowie jeder einzelnen Polymerkette im Bilanzraum erlaubt es, ohne rechnerischen Mehraufwand nicht nur die Molmassenverteilung, sondern auch die Radien- und Volumenverteilung des Latex zu berechnen. Daher erfolgte die Entwicklung des stochastischen Simulationsprogramms unter besonderer Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Latexteilchen. Dies konnte durch die Parallelberechnung vieler Partikel (teilweise mehr als 4000) erreicht werden.

Zur Ermöglichung eines Vergleichs der deterministischen und stochastischen Simulation stand zunächst die Entwicklung des Monte-Carlo-Programms mit dem Aspekt einer strengen Anlehnung an das deterministische Modell im Vordergrund. Diesem entsprechend wurde die Beschreibung der Wasserphase vereinfacht, während die Mechanismen in den Latexteilchen exakt abgebildet wurden.

Eine sehr hohe Übereinstimmungsqualität zwischen den deterministischen und stochastischen Simulationsergebnissen konnte durch Berücksichtigung eines Monomeraustauschs zwischen Latexteilchen mit unterschiedlichem Reaktionsfortschritt für die Monomererarmungsphase erreicht werden. Auf Grundlage der stochastischen Simulationsergebnisse gelang eine präzise Analyse der Kinetik in der Teilchenwachstums- und der Monomererarmungsphase unter besonderer Beachtung ihrer Teilchengrößeabhängigkeit.

Im Gegensatz zur deterministischen Simulation stimmten die experimentellen und simulierten mittleren Molmassen bei der Monte-Carlo-Simulation gut überein, da diese die Molmasse des eingesetzten Polymers der Saat mitberücksichtigen konnte.

Um die Stufenpolymerisationen der bimodalen Saaten simulieren zu können, wurde das Monte-Carlo-Programm dahingehend erweitert, daß eine Erfassung mehrerer Klassen unterschiedlicher Latexteilchengrößen möglich ist und ein Monomeraustausch zwischen diesen Klassen erfolgt. Dabei wird die Teilchengrößeabhängigkeit der Monomerkonzentration auf Grundlage der Theorie von Morton et al. beschrieben. Diese Modifizierung ermöglicht eine Simulation des Wachstums großer und kleiner Latexteilchen, die um dasselbe Monomer konkurrieren. Die Analyse von experimentellen und simulierten Volumenverteilungen zeigt, daß das Volumen eines großen Latexteilchens schneller wächst als das eines kleinen.

Die abschließende Erweiterung des Monte-Carlo-Programms erfolgte in Form einer vollständigen Erfassung der Kinetik in der Wasserphase. Dazu wurden analog zur Latexphase alle hierin ablaufenden Reaktionen zuzüglich der Phasenaustauschprozesse in das Modell integriert. Dadurch verdoppelte sich die Anzahl der zu simulierenden Prozesse. Mit dem entwickelten Programm konnten die Konzentrationsverläufe sämtlicher Spezies in der Wasserphase erfolgreich berechnet werden.

Das Monte-Carlo-Programm erwies sich als sehr leistungsfähiges und zukunftsorientiertes Verfahren, welches in einfacher und übersichtlicher Weise die Simulation extrem komplexer Systeme ermöglichte.

2. Einleitung

Die chemische Industrie erzeugt mit wenigen preiswerten Basischemikalien wertvolle Produkte wie Dünger, Kunststoffe oder Arzneimittel. So hat zum Beispiel die BASF AG mit der Produktion von Polystyrol im Jahr 2000 einen Umsatz von über 2700 Mio. € erreicht. Bei diesen Produktwerten können schon kleine Verbesserungen des Herstellungsverfahrens große finanzielle Vorteile bedeuten. Da Experimente Zeit und Erfahrung voraussetzen, kommt der Optimierung von Produktionsvorgängen durch die Modellierung eine immer entscheidendere Bedeutung zu, gerade in Zeiten steigender Personal- und Rohstoffkosten.

Die Herstellung von Kunststoffen im technischen Maßstab ist durch mehrere Besonderheiten gekennzeichnet:

- Die meisten Polyreaktionen verlaufen stark exotherm.
- Eine sichere Auslegung der Reaktoren sowie deren gefahrloser Betrieb müssen gewährleistet sein.

Die modellmäßige Beschreibung der in einem Reaktor ablaufenden Prozesse erweist sich somit als grundlegende Voraussetzung für einen wirtschaftlichen und sicheren Betrieb.

Entsprechend dem statistischen Charakter von Polyreaktionen entstehen keine chemisch einheitlichen Produkte, sondern Produktverteilungen, die maßgeblich die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kunststoffe bestimmen. Bei der Modellierung spielen daher neben der Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute die Produkteigenschaften als zweites Zielkriterium eine entscheidende Rolle. An die Eigenschaften des Produkts werden dabei außergewöhnliche Anforderungen gestellt: Werden zum Beispiel bei der Polymerisation nicht sofort die gewünschte mittlere Molmasse, die Molmassenverteilung oder der angestrebte Verzweigungsgrad erhalten, so ist es je nach System praktisch unmöglich, diese Größen nachträglich zu ändern. Die Produktverteilungen, welche zum einen von dem Mechanismus und den Reaktandenkonzentrationen, zum anderen aber auch von verfahrenstechnischen Aspekten beeinflusst werden, stellen damit einen wichtigen Zielpunkt der modellgestützten Prozeßoptimierung dar. Man muß bei der Kunststoffsynthese genau wissen, wie die Zielgrößen von den Reaktionsvariablen abhängen; der Kenntnis von Kinetik und Reaktionstechnik kommt somit eine besondere Bedeutung zu.

Ein großes Problem bei der Simulation von Produktverteilungen auf die traditionelle deterministische Weise sind die sich ergebenden, in der Regel schwer lösbar, komplexen Differentialgleichungssysteme. Die stochastische Monte-Carlo-Methode stellt hier eine moderne Alternative dar, welche gerade aufgrund der enorm wachsenden Rechenleistung zunehmend attraktiver wird. Die Monte-Carlo-Methode hat sich in den letzten Jahren zu einem Verfahren entwickelt, welches heute an jedem modern ausgerüsteten (Forschungs-)Arbeitsplatz eingesetzt werden kann. Sie ist

damit einem breiten Anwenderkreis zur Lösung einer Vielzahl von Problemen zugänglich.

In der vorliegenden Arbeit wird die Monte-Carlo-Methode zur Modellierung der Kinetik der Emulsionspolymerisation sowie deren Produktverteilungen verwendet. In einem Vergleich mit der deterministischen Simulation werden die Vorteile des stochastischen Verfahrens herausgearbeitet.

3. Modellierung der chemischen Kinetik

Generell wird auf dem Gebiet der mathematischen Simulation zwischen deterministischen und stochastischen Verfahren unterschieden. Für die deterministische Simulation wird der zu simulierende Vorgang in einem Modell abgebildet, das ausschließlich genau berechenbare Werte bzw. Parameter enthält. In einem bestimmten Zeitraster (periodenorientiert) oder bei dem Auftreten eines bestimmten Ereignisses (ereignisorientiert) werden entweder alle oder nur bestimmte Werte in gegenseitiger Abhängigkeit neu berechnet.

Die Simulationen von sehr komplexen Vorgängen, denen auch die Kinetik der Polymerisation zugeordnet werden kann, führen jedoch aufgrund der großen Parameteranzahl zu komplizierten und umfangreichen Gleichungssystemen, deren Lösung einen extremen Rechenaufwand erfordert. Zudem lässt sich die Realität nicht immer in ein festes Modell pressen. So ist es unmöglich, den raumzeitlichen Bewegungsablauf eines atomaren Teilchens exakt zu beschreiben. Für diese Fälle ist die stochastische Simulation von Vorteil, welche von einem exakten mathematischen Modell abrückt und auf Zufallsgrößen zurückgreift. Dabei gelingt es, mit relativ einfachen Algorithmen sehr komplexe Vorgänge in der Natur nachzubilden. In Anlehnung an das Glücksspiel in den berühmten Kasinos von Monaco, wo der Zufall die Gewinne bestimmt, spricht man dabei von Monte-Carlo-Methoden.

3.1. Deterministische Simulation der chemischen Kinetik

Traditionell wird die Kinetik chemischer Reaktionen auf die deterministische Weise beschrieben. Die aufgestellten mathematischen Modelle bestehen aus Systemen von gekoppelten, steifen und meist nichtlinearen Differentialgleichungen, die aus den Stoffbilanzen der ablaufenden Prozesse resultieren. Dabei muß im allgemeinen für jede chemisch aktive molekulare Spezies eine Differentialgleichung aufgestellt werden. Unter der Voraussetzung, daß die zeitliche Entwicklung der Molekülzahl der i-ten Spezies in dem Volumen V durch eine Funktion $X_i(t)$ ($i = 1, \dots, N$) beschrieben werden kann, lässt sich der folgende Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung aufstellen:

$$\begin{aligned}\frac{dX_1}{dt} &= f_1(X_1, \dots, X_N) \\ \frac{dX_2}{dt} &= f_2(X_1, \dots, X_N) \\ &\vdots \\ \frac{dX_N}{dt} &= f_N(X_1, \dots, X_N)\end{aligned}\tag{3-1}$$

Jede dieser Gleichungen gibt die Geschwindigkeit der Teilchenzahländerung einer bestimmten Komponente in Abhängigkeit von den Teilchenzahlen derjenigen Reaktanden wieder, die in die Reaktionen mit der betrachteten Komponente involviert sind. Die genaue Form der Funktionen f_i , in die sowohl die Geschwindigkeitskonstanten als auch die stöchiometrischen Faktoren einfließen, wird durch die Beschaffenheit der möglichen Reaktionswege festgelegt. Der Kernpunkt des deterministischen Ansatzes besteht in der Annahme, daß die zeitliche Entwicklung einer chemischen Reaktion einen kontinuierlichen und vorherbestimmten Prozeß darstellt. Die Verläufe der Konzentrationen der in dem Reaktionssystem vorhandenen Spezies werden damit durch stetige Funktionen der Zeit beschrieben.

Die Anwendung analytischer Lösungstechniken für die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen ist auf Spezialfälle begrenzt, so daß in der Regel auf numerische Lösungsverfahren zurückgegriffen werden muß. Bei der Auswahl eines geeigneten Näherungsverfahrens muß eine Reihe von Aspekten beachtet werden, um die erforderliche Genauigkeit der Näherungslösung zu erreichen und gleichzeitig mögliche numerische Instabilitäten zu vermeiden. Dabei ist auch die Wahl der optimalen Schrittweite für die Qualität der Lösung bedeutsam. Die numerische Integration erfordert im allgemeinen verfeinerte Algorithmen, die auf das vorliegende Problem abgestimmt werden müssen. Weil sich die numerischen Lösungen bei komplexen Systemen als kompliziert und zeitraubend erweisen, sind Vereinfachungen häufig unumgänglich. Bei den Polyreaktionen, die allgemein auf umfangreichen Mechanismen beruhen und gleichzeitig Produkte uneinheitlicher Kettenlänge liefern, setzt die mathematisch korrekte Modellierung sogar die Lösung eines Differentialgleichungssystems mit formal abzählbar unendlich vielen Differentialgleichungen voraus. Eine Vereinfachung solch komplexer Gleichungssysteme kann zum Beispiel durch die Anwendung der Momentenmethode^[1], der Quasistationaritätsannahme^[2] oder durch die diskreten Galerkin-Methoden^[3] erreicht werden. Diese Verfahren gehen jedoch immer mit einem Informationsverlust einher.

Eine besondere Herausforderung ist die Modellierung der Emulsionspolymerisation, deren Komplexität in dem gleichzeitigen Auftreten einer Vielzahl von chemischen Reaktionen und Stoffübergängen aufgrund der dispersen Struktur des Systems sowie in der Einstellung von diversen Phasengleichgewichten begründet liegt. Und gerade in diesem Zusammenhang erfordert der Wunsch nach mehr Informationen, wie beispielsweise nach den Verteilungen der Molmassen und der Latexteilchenvolumina sowie der Population der Radikale in den Latexteilchen, andere Berechnungsmethoden.

3.2. Grundlegende Betrachtungen zur Monte-Carlo-Methode

Die Wurzeln der Monte-Carlo-Methode liegen im ausgehenden 19. Jahrhundert, als Hall in einer Publikation die Bestimmung der Zahl π mittels statistischer Auswertung zufälliger Prozesse, die aus Nadelwürfen auf parallel liniertes Papier bestanden, beschrieb^[4].

Die erste technische Anwendung der stochastischen Simulation erfolgte während des 2. Weltkriegs in Zusammenhang mit dem US-Projekt am Forschungszentrum in Los Alamos zur Entwicklung von Kernwaffen^[5]. Von Neumann und Ulam entwickelten unter dem Code-Namen „Monte-Carlo-Methode“ ein mathematisches Verfahren, welches zur Untersuchung der Neutronendiffusion durch Abschirmungsmaterialien eingesetzt wurde. Eine neue Methodik war erforderlich, weil sich eine analytische Lösung des Problems als unmöglich erwies, obwohl die Physik der Kollisionsvorgänge zwischen Neutronen und Atomkernen – wie zum Beispiel die mittlere Zeitspanne zwischen einzelnen Kollisionen sowie der Energie- und Impulstransport bei der Streuung – hinreichend bekannt war. Es erfolgte eine Simulation, bei der die individuelle Wanderung der Neutronen durch ein Gitter von Atomkernen auf atomarer Ebene berechnet wurde. Mit Hilfe von Zufallszahlen wurde das Schicksal jedes einzelnen Neutrons nach einer Kollision festgelegt, beispielsweise die Größe seines Energieverlustes, seine Streuungsrichtung und die bis zur nächsten Kollision zurückgelegte Strecke. Indem dieser Prozeß für eine große Zahl an Neutronen wiederholt wurde, konnte für eine bestimmte Diffusionszeit eine realistische Verteilung der Neutronen innerhalb des Materials berechnet werden. Zudem war eine Abschätzung der Zahl an Neutronen möglich, die durch eine bestimmte Dicke des Abschirmungsmaterials entweichen konnten. Die erste Veröffentlichung zu diesem Verfahren erschien in dem Jahr 1949 von Metropolis und Ulam^[6].

Unter dem Begriff „Monte-Carlo-Methode“ werden allgemein stochastische Techniken erfaßt, die das Verhalten eines Systems auf der Basis von Wahrscheinlichkeiten und unter der Nutzung zufälliger Ereignisse beschreiben^[7]. Dabei wird prinzipiell das Zufallsexperiment durch ein Systemmodell ersetzt, welches ein im statistischen Sinn gleiches Verhalten aufweist wie das zu untersuchende Experiment. Das Prinzip der Monte-Carlo-Methode kann wie folgt zusammenfassend beschrieben werden:

- Eintritt eines zufälligen Ereignisses in einem vorgegebenen stochastischen Ereignisraum
- Bewertung dieses Ereignisses und Einsortierung in ein Ergebnisfeld
- beliebig häufige Wiederholung des Prozesses
- statistische Auswertung der Ergebnisse

Die Qualität des Simulationsergebnisses wird durch eine wachsende Zahl der Wiederholungen des Prozesses immer besser, allerdings geht mit der größeren Genauigkeit gleichzeitig ein Anstieg der Rechenzeit einher.

In den letzten Jahren stößt man — verstärkt durch die Verfügbarkeit von hoher Rechenleistung am Arbeitsplatz — in der physikalisch-technischen Fachliteratur immer häufiger auf die Anwendung von Monte-Carlo-Methoden zur Simulation verschiedenster Vorgänge. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht auf der Tatsache, daß viele physikalischen Phänomene auf mikroskopischer Ebene von zufälligen Ereignissen bestimmt werden. So kommen Monte-Carlo-Methoden unter anderem bei der Simulation der Brown'schen Molekularbewegung bzw. der Teilchendiffusion^[8,9] sowie zur Simulation von Turbulenzen in Fluiden^[10] zum Einsatz.

Es gibt auch eine Reihe von mathematischen Problemen rein deterministischer Natur, für deren Lösung sich die Monte-Carlo-Methode ebenso bewährt hat. Dabei wird die Lösung des Problems als Parameter einer hypothetischen Verteilung aufgefaßt. Der Parameter wird dann aus einer Stichprobe oder Zeitreihe, die dieser Verteilung gehorcht, geschätzt. Beispiele für eine solche Anwendungen sind die numerische Integration^[11], die Extremwertbestimmung von Funktionen^[12] sowie die Invertierung von Matrizen^[12].

In der Polymerchemie kommt die Monte-Carlo-Methode auf zwei unterschiedlichen Gebieten als Simulationsverfahren zum Einsatz. So wird sie auf dem komplexen Gebiet der molekulardynamischen Simulation verwendet, welche sich mit der Berechnung der Bewegung von Atomen, Molekülen oder Molekülverbänden im Raum sowie der räumlichen Anordnung der molekularen Segmente im Molekülverband beschäftigt^[13]. Dabei stehen den stochastischen Algorithmen, die auf der Verwendung von zwei- oder dreidimensionalen Gittermodellen beruhen, Modellkonzepte gegenüber, in denen die Ortskoordinaten der Spezies zufällig, jedoch unter Berücksichtigung der Energiezustände des Systems verändert werden. Weiterhin gewinnt das Monte-Carlo-Verfahren zunehmend im reaktionskinetischen Bereich an Bedeutung^[14]. So werden ausgehend von definierten Anfangsbedingungen Reaktionsverläufe und Produktverteilungen auf der Basis von Reaktionswahrscheinlichkeiten beschrieben. Die Modellierung erfolgt dabei entweder für einen infinitesimalen Zeitabschnitt oder aber für die gesamte zeitliche Genese des Systems.

O'Driscoll et al.^[15] simulieren die Kinetik der Pulsed-Laser-Polymerisation mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode. Dabei wird die Zeitschrittweite über die Anzahl der Wachstumsschritte zwischen zwei Pulsen bestimmt. Die Berechnungen der Autoren führen zu dem Ergebnis, daß die Molmassenverteilung aus zwei überlagerten, primären Verteilungen besteht. Die erste, relativ breite Verteilung kann auf den Radikalabbruch während der Dunkelperiode zurückgeführt werden, während die zweite, enge Verteilung den Abbruch repräsentiert, der aus einer großen Konzentration an kurzkettigen Radikalen, welche während des Laserpulses gebildet werden, resultiert. Die Autoren können zeigen, daß der Wendepunkt der niedermolekularen Flanke des schmalen Peaks geeignet ist, um die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante zu berechnen.

Manders et al.^[16] übertragen diesen Monte-Carlo-Ansatz auf die Pulsed-Laser-Polymerisation in Mikroemulsion. Dazu wird dem von O'Driscoll et al. vorgeschlagenen Algorithmus eine zufällige Verteilung der während eines Laserpulses gebildeten Radikale auf die Mikroemulsionstropfen vorgeschaltet. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß das Peakmaximum der während des Laserpulses entstehenden Molmassenverteilung zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante aus Mikroemulsionsexperimenten aufgrund der momentanen Abbruchreaktion dem Wendepunkt vorzuziehen ist.

Tobita^[17,18] hat eine Reihe von Berichten zur Berechnung der Kinetik verschiedener komplexer Polymerisationssysteme auf Basis der Monte-Carlo-Methode veröffentlicht. Der Schwerpunkt seiner Arbeiten liegt auf der Simulation von Molmassenverteilungen unter dem Aspekt einer kettenlängenabhängigen Abbruchreaktion sowie auf der Modellierung von Verzweigungs- bzw. Vernetzungsreaktionen.

Neben diesen rein stochastischen Ansätzen existieren weiterhin Hybridmethoden, die deterministische Verfahren mit der Monte-Carlo-Methode verknüpfen. Beispielsweise wird in dem Programmpaket PolyReac^{®[19]} das deterministische Differentialgleichungssystem numerisch integriert, während die Berechnung der Molmassen und ihrer Verteilungen hingegen mit der Monte-Carlo-Methode erfolgt. Dazu werden nach jedem Integrationsschritt entsprechend der jeweiligen Reaktionswahrscheinlichkeiten 100 Polymermoleküle generiert und anschließend unter der Berücksichtigung des erreichten Umsatzes in eine kumulative, diskrete Verteilung eingesortiert.

Im allgemeinen setzt die Monte-Carlo-Methode für die Simulation eines Problems nicht die Einhaltung einer festen Vorgehensweise voraus. Vielmehr handelt es sich um ein sehr universell einsetzbares und flexibles Verfahren, welches einen Spielraum für die Art der Umsetzung und Realisierung der beteiligten Prozesse bietet. Selbst für die Modellierung eines identischen Problems wird die Monte-Carlo-Methode von diversen Arbeitsgruppen individuell angewendet und umgesetzt, wodurch sich die Algorithmen in Aufbau und Struktur unterscheiden. Diese Tatsache ist auch darauf zurückzuführen, daß der Reaktionsmechanismus praktisch direkt in die Simulation einfließt und infolgedessen die Entwicklung von dem Mechanismus zum Algorithmus gewöhnlich mit einem gewissen Grad an Intuition erfolgt.

3.3. Stochastische Formulierung der chemischen Kinetik

Die theoretische Basis für die Anwendung von Monte-Carlo-Methoden in der Simulation von Zeitverläufen chemischer Reaktionen bildet die stochastische Formulierung der chemischen Kinetik, deren Wurzeln bis in die Jahre um 1960 reichen. Wichtige Arbeiten zur Entwicklung dieser Theorie stammen von McQuarrie^[20] und Gillespie^[21,22].

Der stochastische Ansatz, eine neue und eigenständige Betrachtungsweise, gilt als umfassender und grundlegender als der deterministische, weil alle chemischen

Prozesse von Zufällen bestimmt werden. Der deterministische Ansatz betrachtet die Konzentrationen der reaktiven Spezies als kontinuierliche und eindeutige Funktionen der Zeit, so daß den Molekülzahlen realzahlige Werte zugesprochen werden. Diese sind jedoch ganzzahlig und stellen in Wirklichkeit Zufallsvariablen dar. Ein Prozeß wird durch die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Zufallsvariablen beschrieben. Dementsprechend erfaßt die stochastische Betrachtungsweise die Zeitentwicklung eines reagierenden Systems nicht als einen kontinuierlichen und deterministischen Prozeß, sondern berücksichtigt, daß diskrete Moleküle zu diskreten Zeitpunkten miteinander reagieren. Statt Reaktionsgeschwindigkeiten werden Reaktionswahrscheinlichkeiten definiert.

Beide Ansätze zur Beschreibung der Kinetik sind jedoch miteinander verknüpfbar. Die in den Geschwindigkeitsgleichungen auftretenden Konzentrationen können als Mittelwerte der Zufallsvariablen, die den Zustand des Systems charakterisieren, betrachtet werden. So wird von Oppenheim^[23] und Kurtz^[24] gezeigt, daß sich die stochastische Formulierung im Fall sehr großer Molekülzahlen auf die deterministische reduziert.

Die stochastische Beschreibung der chemischen Kinetik ist grundlegender und fundierter als der deterministische Ansatz und bietet deshalb Vorteile: Beispielsweise können Fluktuationen im Verlauf chemischer Reaktionen^[25] nur durch eine stochastische Beschreibung erfaßt werden. Solche Fluktuationen gewinnen in dem Bereich chemischer Instabilitäten an Bedeutung und sind bei der Betrachtung von Systemen wesentlich, in denen nur kleine Zahlen an reaktiven Spezies vorhanden sind. Dieser Gruppe von Systemen muß die Emulsionspolymerisation zugeordnet werden, da sich in den Latexteilchen in der Regel nur einzelne Radikale aufhalten, die räumlich von den übrigen radikalischen Spezies isoliert sind.

3.3.1. Physikalische Grundlagen des stochastischen Ansatzes

Die stochastische Betrachtungsweise der Kinetik wird ebenso wie der deterministische Ansatz auf der Grundlage der Stoßtheorie abgeleitet. Der zufolge findet eine chemische Reaktion dann statt, wenn zwei oder mehrere Moleküle auf geeignete Weise miteinander kollidieren. Die stochastische Formulierung der Kinetik ist die einfache Konsequenz aus der Tatsache, daß die Kollisionen in einem System von Molekülen im thermischen Gleichgewicht auf zufällige Art und Weise erfolgen.

Zur Quantifizierung des stochastischen Ansatzes wird ein im thermischen Gleichgewicht befindliches System betrachtet, welches aus einer Mischung zweier gasförmiger molekularer Spezies S_1 und S_2 innerhalb des Volumens V besteht. Es soll gelten, daß die Moleküle S_1 und S_2 harte Kugeln mit den Radien r_1 und r_2 sind. Eine 1-2-Kollision findet somit genau dann statt, wenn der Abstand der Mittelpunkte beider Spezies auf $r_{12} = r_1 + r_2$ absinkt. Wird ein einzelnes 1-2-Molekülpaar betrachtet und die Relativgeschwindigkeit von dem Molekül S_1 bezüglich des Moleküls S_2 als v_{12} bezeichnet, so überquert S_1 relativ zu S_2 in dem Zeitintervall δt ein Kollisionsvolumen

$\delta V_{\text{Koll}} = \pi r_{12}^2 v_{12} \delta t$. Sofern das Zentrum des Moleküls S_2 innerhalb dieses Kollisionsvolumens liegt, wird in dem Zeitintervall δt eine 1-2-Kollision erfolgen. Weil sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, sind sämtliche Moleküle zufällig und gleichmäßig innerhalb des Volumens V verteilt, so daß die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines beliebigen Moleküls S_2 in dem Kollisionsvolumen δV_{Koll} zu der Zeit t durch das Verhältnis $\delta V_{\text{Koll}}/V$ definiert werden kann. Wird dieses Verhältnis über die Geschwindigkeitsverteilungen beider molekularer Spezies gemittelt, beschreibt

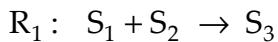
$$\overline{\delta V_{\text{Koll}}/V} = V^{-1} \pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} \delta t \quad (3-2)$$

die mittlere Wahrscheinlichkeit, daß ein ausgewähltes 1-2-Molekülpaar in dem nächsten infinitesimalen Zeitintervall δt kollidieren wird. Halten sich zu der Zeit t in dem betrachteten Volumen X_1 Moleküle der Sorte S_1 und X_2 Moleküle der Sorte S_2 auf, so gibt der Ausdruck

$$X_1 X_2 V^{-1} \pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} dt \quad (3-3)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür wieder, daß innerhalb des infinitesimalen Zeitintervalls $(t, t+dt)$ eine 1-2-Kollision stattfinden wird.

Die Übertragung dieses Ansatzes auf reaktive Kollisionen führt zu der Schlußfolgerung, daß sich chemische Reaktionen durch Reaktionswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit beschreiben lassen. Bei der Betrachtung der bimolekularen Reaktion R_1



kann in direkter Analogie zu der Gleichung 3-2 eine Reaktionskonstante c_1 definiert werden, die ausschließlich von den physikalischen Eigenschaften beider Molekülsorten und von der Temperatur des Systems abhängt. Folglich beschreibt der Ausdruck

$$c_1 dt \quad (3-4)$$

die mittlere Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Molekülpaar aus den Populationen 1 und 2 in dem nächsten infinitesimalen Zeitintervall gemäß der Reaktion R_1 reagieren wird. Entsprechend der Gleichung 3-3 stellt

$$X_1 X_2 c_1 dt \quad (3-5)$$

die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer R_1 -Reaktion in dem infinitesimalen Zeitintervall $(t, t+dt)$ innerhalb des Volumens V dar.

Durch die Zulassung mehrerer Reaktionsmöglichkeiten kann eine Verallgemeinerung des Ansatzes erreicht werden. Dazu wird ein Volumen V betrachtet, welches eine homogene Mischung von X_i Molekülen der Spezies S_i ($i = 1, \dots, N$), die über M spezifische Reaktionswege R_μ ($\mu = 1, \dots, M$) miteinander reagieren können, beinhaltet. Unter der Einführung von M Reaktionskonstanten c_μ ($\mu = 1, \dots, M$) definiert

$$c_\mu dt \quad (3-6)$$

die mittlere Wahrscheinlichkeit für die Reaktion einer einzelnen Kombination von R_μ -Reaktandenmolekülen innerhalb des nächsten Zeitintervalls dt . Der obige Ausdruck 3-6 wird als die Fundamentalhypothese der stochastischen Formulierung der chemischen Kinetik angesehen und dient gleichzeitig als Definitionsgleichung für die stochastische Reaktionskonstante c_μ .

Zusammenhang zwischen der stochastischen und deterministischen Reaktionskonstante

Die stochastische Reaktionswahrscheinlichkeitskonstante c_μ steht mit der deterministischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_μ in einer engen mathematischen Beziehung. So ergibt sich für die zuvor betrachtete Reaktion R_1 die folgende Abhängigkeit:

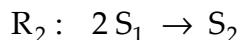
$$k_1 = \frac{V c_1 \langle X_1 \cdot X_2 \rangle}{\langle X_1 \rangle \cdot \langle X_2 \rangle} \quad (3-7)$$

Dabei stellen $\langle X_1 \rangle$ und $\langle X_2 \rangle$ die Mittelwerte der Teilchenzahlen von Spezies S_1 bzw. S_2 dar, während $\langle X_1 \cdot X_2 \rangle$ den Mittelwert des Produkts der beiden Teilchenzahlen beschreibt. Da der deterministische Ansatz nicht zwischen dem Mittelwert eines Produkts und dem Produkt der Mittelwerte unterscheidet, erfolgt eine Reduzierung der Gleichung 3-7 zu:

$$k_1 = V c_1 \quad (3-8)$$

Die Multiplikation von c_1 mit dem Volumen liegt in der Tatsache begründet, daß die deterministischen Geschwindigkeitskonstanten in Differentialgleichungen verwendet werden, die gewöhnlich molekulare Konzentrationen anstelle von Molekülzahlen beinhalten. Erfolgt die Reaktion unter der Beteiligung von drei Reaktanden, ergibt sich ein Faktor von V^2 ; für eine monomolekulare Reaktion hingegen entfällt er.

Ein wichtiger Sonderfall tritt auf, wenn gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung zwei Reaktanden einer Molekülsorte miteinander reagieren, wie dies speziell der Fall für die Radikalabbruchreaktion in der Polymerkinetik ist:



Hier berechnet sich die Anzahl verschiedener Reaktionspaare nicht nach dem Produkt $X_1 \cdot X_1$, sondern nach $X_1 \cdot (X_1 - 1) / 2!$. Damit wird einerseits der Ununterscheidbarkeit gleicher Moleküle Rechnung getragen, andererseits die Unmöglichkeit der Reaktion eines Teilchens mit sich selbst berücksichtigt. So ist der Zusammenhang zwischen der deterministischen und der stochastischen Reaktionskonstante durch

$$k_2 = \frac{V c_2 \left\langle \frac{X_1 (X_1 - 1)}{2} \right\rangle}{\langle X_1 \rangle \cdot \langle X_1 \rangle} \approx \frac{V c_2}{2} \quad (3-9)$$

gegeben. Eine Verallgemeinerung führt zu der Forderung, daß bei einer Beteiligung von n gleichen Molekülen c_μ um den Faktor $n!$ größer sein muß als k_μ . Von einem formalen Standpunkt aus differieren die beiden Reaktionskonstanten somit nur durch zwei konstante Faktoren. Die theoretische Bedeutung von c_μ und k_μ ist hingegen sehr unterschiedlich, was auf die konzeptionellen Differenzen der zugrundeliegenden Ansätze zur Beschreibung der Kinetik zurückzuführen ist.

3.3.2. Die stochastische Zeitentwicklung von chemischen Reaktionen

Die Grundlage für die stochastische Beschreibung der zeitlichen Entwicklung eines Systems, bestehend aus einer Mischung verschiedener reaktiver Spezies, bildet die Fundamentalhypothese in der Gleichung 3-6. Darauf aufbauend kann der zeitliche Ablauf auf zwei unterschiedlichen Wegen berechnet werden:

Master-Gleichung

Die traditionelle Methode zur Berechnung der stochastischen Zeitentwicklung beruht auf der Aufstellung und Lösung der Master-Gleichung des betrachteten Systems. Über ihre Grundzüge wird im Anhang 9.1. ein Überblick gegeben. Da die Master-Gleichung im Gegensatz zu den deterministischen Gleichungen nur in seltenen Fällen numerisch gelöst werden kann, ist sie für praktische Berechnungen in der Regel wenig geeignet.

Stochastischen Simulation

Eine weitere Methode zur Simulation der zeitlichen Entwicklung eines chemisch reagierenden Systems liegt in der Anwendung von Monte-Carlo-Techniken, mit denen eine Markov-Kette numerisch simuliert werden kann. Dabei werden Realisierungen des Prozesses generiert, welche Trajektorien $X(t)$ in einem N -dimensionalen Phasenraum bilden. Aus einer genügend großen Anzahl solcher Realisierungen lassen sich die gewünschten statistischen Größen berechnen. Der Simulationsalgorithmus ist vollkommen äquivalent zu der Lösung der Master-Gleichung, obwohl diese nicht explizit verwendet wird. Prinzipiell werden bei dieser Vorgehensweise die ablaufenden Elementarprozesse auf molekularer Ebene direkt nachgebildet, das heißt, man lässt die in dem Bilanzraum vorhandenen Moleküle mit den gegebenen Reaktions- bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten von Zustand zu Zustand springen. Weil jedes Molekül einzeln und direkt erfaßt wird, können so auch Aussagen über sonst nur schwer zugängliche Informationen des simulierten Systems erhalten werden. Das Verfahren ermöglicht zudem die Beschreibung von Systemen hoher Komplexität, die beispielsweise durch das Vorhandensein einer großen Zahl verschiedener chemischer Spezies oder durch einen komplexen Reaktionsmechanismus charakterisiert sind.

Um den zeitlichen Fortschritt eines zu der Zeit t in dem Zustand (X_1, \dots, X_N) befindlichen Systems simulieren zu können, sind die Fragen nach dem Zeitpunkt und der Art der nächsten Reaktion wesentlich. Zur ihrer Beantwortung wird die Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(\tau, \mu)$ definiert. Der Ausdruck

$$P(\tau, \mu) d\tau \quad (3-10)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß die nächste Reaktion in dem Volumen V innerhalb des Zeitintervalls $(t+\tau, t+\tau+d\tau)$ stattfinden und eine R_μ -Reaktion sein wird. $P(\tau, \mu)$ verknüpft die kontinuierliche Zeitvariable τ ($0 \leq \tau < \infty$) mit der diskreten Variable μ ($\mu = 1, \dots, M$) zur Festlegung der Reaktion. Um einen analytischen Ausdruck für diese Funktion zu erhalten, wird die folgende Separation durchgeführt:

$$P(\tau, \mu) d\tau = P_0(\tau) \cdot a_\mu d\tau \quad (3-11)$$

Hierin beschreibt $P_0(\tau)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem Zeitintervall $(t, t+\tau)$ keine Reaktion erfolgen wird, während der Ausdruck $a_\mu d\tau$ die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer R_μ -Reaktion in dem nachfolgenden Zeitintervall $(t+\tau, t+\tau+d\tau)$ beinhaltet. Weil der Ausdruck $[1 - \sum_v a_v d\tau']$ die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ausgehend von dem Zustand (X_1, \dots, X_N) in der Zeit $d\tau'$ keine Reaktion stattfinden wird, lässt sich für $P_0(\tau)$ die folgende Gleichung aufstellen:

$$P_0(\tau + d\tau') = P_0(\tau) \cdot \left[1 - \sum_{v=1}^M a_v d\tau' \right] \quad (3-12)$$

Somit ergibt sich zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit $P_0(\tau)$ die Gleichung 3-13.

$$P_0(\tau) = \exp \left[- \sum_{v=1}^M a_v \tau \right] \quad (3-13)$$

Die Kombination der Gleichungen 3-11 und 3-13 führt zu der nachfolgend aufgeführten Definition für die Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion:

$$P(\tau, \mu) = \begin{cases} a_\mu \exp(-a_0 \tau) & \text{für } 0 \leq \tau < \infty \text{ und } \mu = 1, \dots, M \\ 0 & \text{für alle anderen Fälle} \end{cases} \quad (3-14)$$

mit: $a_\mu \equiv h_\mu c_\mu$ (3-14a)

$$a_0 \equiv \sum_{v=1}^M a_v \equiv \sum_{v=1}^M h_v c_v \quad (3-14b)$$

Hierin beschreibt die Zustandsvariable h_μ die Zahl der verschiedenen molekularen Reaktandenkombinationen für die Reaktion R_μ . Es ist zu beachten, daß die Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion nicht nur von den zu der betrachteten Reaktion R_μ gehörigen Parametern abhängt, sondern die Reaktionsparameter aller M Reaktionen sowie die aktuellen Teilchenzahlen sämtlicher reagierender Spezies einfließen. Die Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung der Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion, bei der die Summe der Flächen unter allen M

Kurven normiert ist. Die ausgefüllte Fläche gibt die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt der Reaktion R_3 innerhalb des Zeitintervalls $(\tau, \tau+d\tau)$ an.

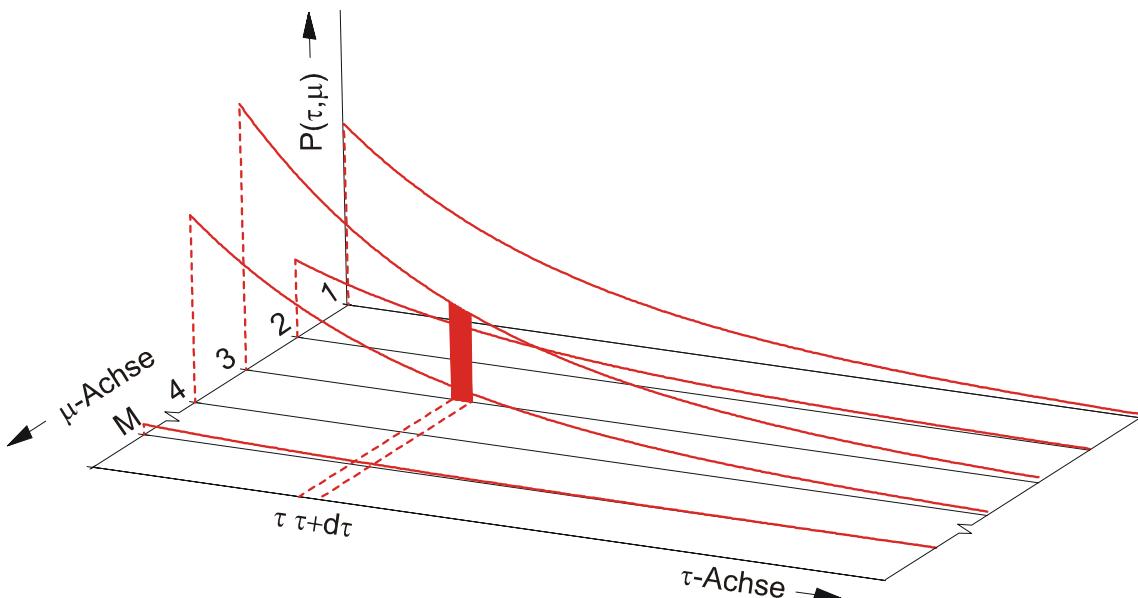


Abbildung 3-1: Darstellung der Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(\tau, \mu)$ (Gleichung 3-14), Wahrscheinlichkeit der Reaktion R_3 im Zeitintervall $(\tau, \tau+d\tau)$ durch ausgefüllte Fläche charakterisiert, Summe der Flächen unter den M Kurven definitionsgemäß eins

Die Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(\tau, \mu)$ bildet die Basis zur Simulation der Zeitentwicklung mit der Monte-Carlo-Methode und stellt den ihr zugrunde liegenden Ereignisraum dar. Das Wertepaar (τ, μ) wird durch eine Transformation zweier im Einheitsintervall gleichverteilter Zufallszahlen erzeugt, so daß die Auswahl und der Zeitpunkt einer Reaktion durch den Zufall beeinflußt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß aus dem Satz möglicher Wertepaare ein bestimmtes Zahlenpaar (τ, μ) gewählt wird, muß dabei der Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion entsprechen.

Für die Durchführung der stochastischen Simulation wird folglich eine Sequenz von Zufallszahlen benötigt. Da die Generierung echter Zufallszahlen nicht praktikabel ist, müssen Zahlenfolgen berechnet werden, deren Eigenschaften möglichst denen der Zufallszahlen entsprechen. Diese sogenannten Pseudo-Zufallszahlen sollten eine bestmögliche Gleichverteilung und keine spürbare Periodizität aufweisen. Pseudo-Zufallszahlengeneratoren werden im allgemeinen mit einem Startwert initialisiert und liefern dann eine feststehende Anzahl normierter Zahlen aus dem Intervall von Null bis Eins; die Anzahl wird durch die Periodenlänge des eingesetzten Algorithmus bestimmt. Bei der Monte-Carlo-Methode sind große Periodenlängen erforderlich, um dem Anspruch der Zufälligkeit bei der Simulation von Millionen von Reaktionsschritten gerecht zu werden. Ein bekanntes und häufig verwendetes Verfahren zur Erzeugung von Zufallszahlen ist die Methode der Linearen Kongruenz. Eine gute Übersicht zu den Pseudo-Zufallszahlengeneratoren wird in den „Numerical Recipes“^[26] gegeben, eine ausführliche Untersuchung zeigen Park und Miller^[27].

Wie im folgenden dargelegt wird, kann die Realisierung der stochastischen Simulation der chemischen Kinetik auf verschiedene Weise erfolgen. In dieser Arbeit wird die sogenannte „Direkte Methode“ zur Bestimmung der Zufallsgrößen τ und μ gewählt, da sie effizienter ist als alternative Verfahren (siehe Anhang 9.2.).

Simulation nach der Direkten Methode

Die Realisierung der stochastischen Simulation gemäß der Direkten Methode beruht auf der Tatsache, daß jede zwei Variablen enthaltende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion als das Produkt zweier Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen mit je einer Variablen geschrieben werden kann. Die Funktion $P(\tau, \mu)$ lässt sich somit folgendermaßen separieren:

$$P(\tau, \mu) = P_1(\tau) \cdot P_2(\mu | \tau) \quad (3-15)$$

Hierin beinhaltet $P_1(\tau) d\tau$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die nächste Reaktion in dem Zeitintervall $(t+\tau, t+\tau+d\tau)$ stattfinden wird, unabhängig davon, welche der möglichen Reaktionen abläuft. $P_2(\mu | \tau)$ charakterisiert die Wahrscheinlichkeit, daß die nächste Reaktion eine R_μ -Reaktion sein wird, vorausgesetzt, sie erfolgt zu der Zeit $t+\tau$. $P_1(\tau) d\tau$ kann entsprechend dem Additionstheorem der Wahrscheinlichkeitstheorie durch die Summierung der Wahrscheinlichkeiten $P(\tau, \mu) d\tau$ über alle μ -Werte erhalten werden.

$$P_1(\tau) = \sum_{\mu=1}^M P(\tau, \mu) \quad (3-16)$$

Das Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichung 3-15 und die nachfolgende Auflösung nach $P_2(\mu | \tau)$ führt zu:

$$P_2(\mu | \tau) = P(\tau, \mu) / \sum_{v=1}^M P(\tau, v) \quad (3-17)$$

Die anschließende Substitution von $P(\tau, \mu)$ durch den Ausdruck in der Gleichung 3-14 ergibt die folgenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen, in denen die Parameter a_μ und a_0 gemäß der Gleichungen 3-14a und 3-14b definiert sind:

$$P_1(\tau) = a_0 \exp(-a_0 \tau) \quad (0 \leq \tau < \infty) \quad (3-18)$$

$$P_2(\mu | \tau) = a_\mu / a_0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M) \quad (3-19)$$

Die Direkte Simulationsmethode beruht auf der Erzeugung einer realzahligen Zufallsgröße τ entsprechend der Funktion $P_1(\tau)$ in der Gleichung 3-18 und einer ganzzahligen Zufallsgröße μ gemäß der Funktion $P_2(\mu | \tau)$ in der Gleichung 3-19. Dazu werden zunächst zwei gleichverteilte Zufallszahlen aus dem Einheitsintervall generiert, um diese anschließend in zwei Zufallsgrößen umzurechnen, die entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen $P_1(\tau)$ und $P_2(\mu | \tau)$ verteilt sind. Für die Transformation von gleichverteilten Zufallszahlen entsprechend einer vorge-

gegebenen kontinuierlichen oder diskreten Verteilung kann zum Beispiel die Inverionsmethode^[21] verwendet werden. Auf diese Weise wird die Gleichung 3-20 abgeleitet, auf deren Grundlage die Umrechnung einer Zufallszahl r_1 aus dem Einheitsintervall in die Zufallsgröße τ erfolgt.

$$\tau = (1/a_0) \ln(1/r_1) \quad (3-20)$$

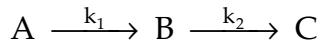
Entsprechend kann zur Generierung der Variablen μ der Ausdruck 3-21 erhalten werden. Es wird eine zweite Zufallszahl r_2 aus dem Einheitsintervall erzeugt und μ gleich der Zahl gesetzt, für die die Ungleichung erfüllt ist.

$$\sum_{v=1}^{\mu-1} a_v < r_2 a_0 \leq \sum_{v=1}^{\mu} a_v \quad (3-21)$$

Das so resultierende Wertepaar (τ, μ) ist gemäß der Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(\tau, \mu)$ verteilt.

3.3.3. Simulation einer Folgereaktion mit verschiedenen Methoden

Anhand eines einfachen Beispiels soll das Prinzip der Monte-Carlo-Methode veranschaulicht und ein Vergleich mit der deterministischen Simulation gezogen werden. Es wird eine Folgereaktion betrachtet, bei der das Produkt C aus dem Edukt A über ein Zwischenprodukt B durch zwei irreversible Prozesse 1. Ordnung gebildet wird:



Die Konzentrationen der drei Komponenten zur Zeit t werden als A, B und C bezeichnet. Die Ausgangskonzentrationen zur Zeit $t=0$ sind $A_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $B_0 = C_0 = 0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, während für die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ und für $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ angesetzt wird.

Deterministische Simulation:

Für den deterministischen Ansatz wird das folgende Differentialgleichungssystem 3-22 bis 3-24 aufgestellt:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (3-22)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (3-23)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B \quad (3-24)$$

Durch die Integration^[28] lassen sich die analytischen Lösungsgleichungen angeben. Die Konzentrationsverläufe der drei Komponenten sind in der Abbildung 3-2 dargestellt.

$$A = A_0 \exp(-k_1 t) \quad (3-25)$$

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3-26)$$

$$C = A_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] \quad (3-27)$$

Stochastische Simulation:

Zum Vergleich wird die zeitliche Entwicklung des Systems mit der Monte-Carlo-Methode berechnet. Dieses Verfahren beruht auf der stochastischen Formulierung der chemischen Kinetik, so daß anstelle von Reaktionsgeschwindigkeiten Prozeßwahrscheinlichkeiten gemäß der Gleichung 3-14a definiert werden. Darin stellt c_μ die stochastische Reaktionskonstante dar, die für Reaktionen 1. Ordnung mit der deterministischen Geschwindigkeitskonstante identisch ist. Das Symbol h_μ erfaßt die Zahl der Reaktandenkombinationen, im Fall einer Reaktionsordnung von eins wird die aktuelle Molekülzahl eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht die weiteren Schritte dieses Verfahrens und deren Umsetzung in ein Simulationsprogramm.

Schritte der Monte-Carlo-Methode	Umsetzung in ein C-Programm
1. Berechnung der Prozeßwahrscheinlichkeiten a_μ gemäß der Gleichung 3-14a und der Wahrscheinlichkeitssumme a_0 gemäß der Gleichung 3-14b	$aA = k1 * zA;$ $aB = k2 * zB;$ $a0 = aA + aB;$
2. Berechnung der Intervallgrenzen der Summenwahrscheinlichkeiten	$asA = aA;$ $asB = asA + aB;$
3. Bestimmung des Zeitpunkts der nächsten Reaktion auf Basis der Gleichung 3-20 über die Zufallszahl r_1 Berechnung des Produkts der Wahrscheinlichkeitssumme a_0 und der Zufallszahl r_2	$tau = -\log(random()) / a0;$ $zpunkt += tau;$ $reak = random() * a0;$
4. Auswahl der zu simulierenden Reaktion auf Grundlage der Ungleichung 3-21 und Bilanzierung der Molekülzahlen	$if (reak < asA) {$ $ zA--; zB++;$ $}$ $else {$ $ zB--; zC++;$ $}$

Tabelle 3-1: Veranschaulichung des Prinzips der Monte-Carlo-Methode anhand einer Folgereaktion und Umsetzung in ein Simulationsprogramm

Das vollständige Simulationsprogramm ist im Anhang 9.5. aufgeführt. Mit diesem wird die zeitliche Entwicklung eines Systems mit $5 \cdot 10^4$ Molekülen der Spezies A in einem Bilanzvolumen von $8.3 \cdot 10^{-20} \text{ l}$ simuliert. Die stochastisch berechneten Konzentrationsverläufe der molekularen Spezies A, B und C sind in der Abbildung 3-2 den Konzentrationen aus den analytischen Lösungsfunktionen 3-25 bis 3-27 des deterministischen Ansatzes gegenübergestellt.

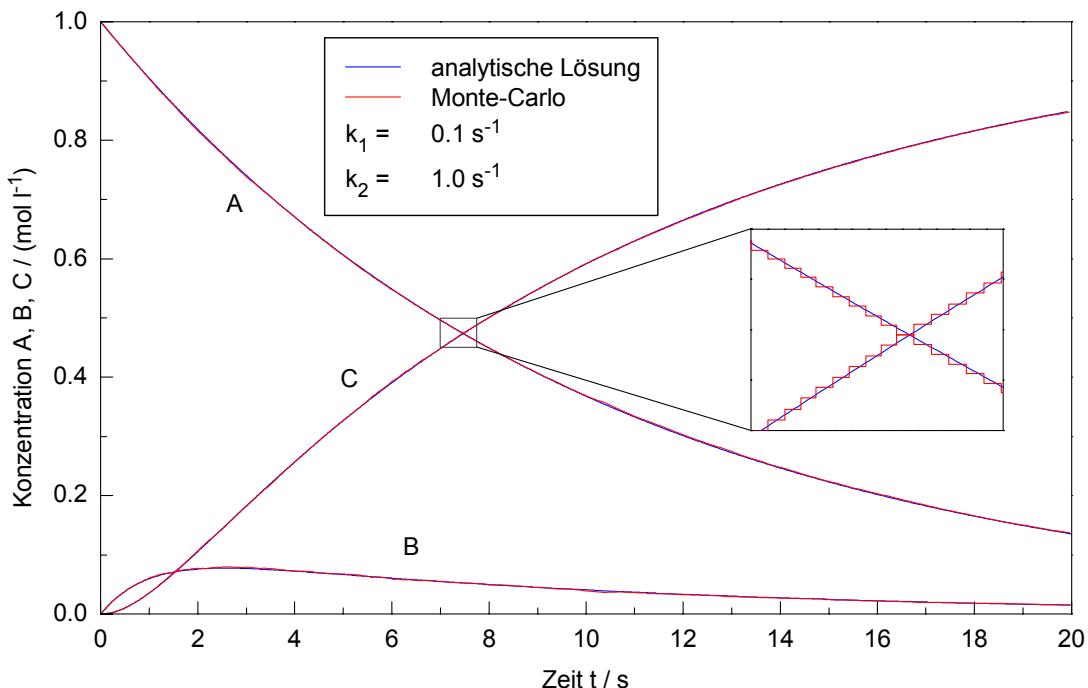


Abbildung 3-2: Simulation einer Folgereaktion, Vergleich der analytischen Lösungsfunktionen mit der Monte-Carlo-Simulation

Bei normaler Darstellung ist kein Unterschied zwischen den analytischen Lösungen und der stochastischen Simulation festzustellen. Erst in der Detailvergrößerung wird der prinzipielle Unterschied beider Verfahren sichtbar. Im Gegensatz zum deterministischen Ansatz, in welchem die Konzentrationen der reaktiven Spezies als kontinuierliche und eindeutige Funktionen der Zeit betrachtet werden, liefert die stochastische Simulation diskrete Ergebnisse entsprechend der ganzzahligen Teilchenzahländerungen. Damit ist die stochastische Formulierung aus physikalischer Sicht fundierter und realitätsbezogener als die deterministische Beschreibungsweise. Der Zeitschritt paßt sich in der stochastischen Simulation dem reagierenden System an, so daß die bei numerischen Lösungsverfahren häufig auftretenden Stabilitätsprobleme vermieden werden.

Insbesondere ist die stochastische Simulation bei der Beschreibung von komplexen Reaktionen wesentlich leistungsstärker als der deterministische Ansatz. Wie schon zuvor dargestellt, führt letzterer zu hochdimensionalen, nichtlinearen und gewöhnlich steifen Differentialgleichungssystemen, deren numerische Behandlung sich als aufwendig und kompliziert, im Extremfall sogar als unmöglich erweist. Der

numerische Algorithmus des stochastischen Ansatzes ist hingegen sehr einfach, flexibel und rechnerisch effizient. So kann die Kinetik einer breiten Klasse von komplexen chemischen Reaktionen in transparenter Weise unabhängig von der Nichtlinearität oder der Steifheit der zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen simuliert werden.

Damit bietet sich die Monte-Carlo-Methode auch insbesondere auf dem Gebiet der Polymerchemie an. Die Modellierung der komplexen Mechanismen von Polyreaktionen ist möglich, ohne daß Idealisierungen oder Vereinfachungen notwendig sind. Dabei werden sehr genaue und vielfältige Informationen erhalten, weil jedes einzelne Molekül im System erfaßt wird. Dieses ist der Grund dafür, daß neben der Polymerisationskinetik gleichzeitig sämtliche, deterministisch nur unter Einschränkungen ermittelbare Produktverteilungen zugänglich sind. Auch ermöglicht der stochastische Ansatz eine exaktere Beschreibung der kettenlängenabhängigen Reaktionskinetik.

Das stochastische Modellkonzept zeigt eine hohe Flexibilität, weil jeder beliebige kinetische Prozeß auch nachträglich problemlos in das Modell einbezogen werden kann. Dabei steigt im Gegensatz zu den numerischen Lösungstechniken mit der Komplexität des Mechanismus der mathematische und programmiertechnische Aufwand nur marginal an.

4. Problemstellung

Die Emulsionspolymerisation stellt sowohl hinsichtlich der Kinetik als auch der Thermodynamik ein sehr kompliziertes physikalisch-chemisches System dar, dessen quantitative Beschreibung entsprechend schwierig ist. Deterministische Simulationen beruhen in der Regel auf vereinfachten Modellansätzen. Schon die für die Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit benötigte mittlere Radikalzahl kann nur mittels einer Vereinfachung bestimmt werden. Die Modellierung einer Produktverteilung ist auf die deterministische Weise nur mit erheblichem Aufwand möglich. Weil aber gerade die Produktverteilungen maßgeblich die anwendungstechnischen Eigenschaften der polymeren Produkte bestimmen, ist die Suche nach alternativen Verfahren von entscheidender Bedeutung.

In diesem Zusammenhang soll in der vorliegenden Arbeit eine Monte-Carlo-Methode zur Simulation der Kinetik der Emulsionspolymerisation sowie deren Produktverteilungen entwickelt werden. Dabei wird versucht, eine möglichst exakte Abbildung der Mechanismen zu gewährleisten. Eine Prüfung der Simulationsergebnisse soll sowohl mit realen Meßdaten als auch durch einen Vergleich mit deterministisch berechneten Daten erfolgen. Das zu entwickelnde deterministische Simulationsprogramm wird zur Anpassung der theoretischen an die experimentellen Daten in einen Parameteranpassungsalgorithmus implementiert. Um die Kapazität stochastischer Verfahren zu verdeutlichen, soll das Simulationsprogramm dahingehend modifiziert werden, daß eine Erfassung mehrerer Latexteilchen-Größenklassen möglich ist. Damit läßt sich das konkurrierende Wachstum einer bimodalen Saat simulieren.

Bei der Versuchsplanung und der anschließenden Diskussion von experimentellen und simulierten Ergebnissen steht die Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit der Kinetik im Vordergrund. Zur Erprobung der Anwendungsbreite der entwickelten Modelle sollen die Versuche die Intervalle II und III der Emulsionspolymerisation unter möglichst variablen Reaktionsbedingungen erfassen.

5. Radikalische Polymerisation

Trotz der zunehmenden Bedeutung von koordinativen Polymerisationsverfahren nimmt die radikalische Polymerisation in der Großtechnik auch heute noch eine führende Position ein. Dieser Stellenwert ist nicht nur auf die Zugänglichkeit vieler Monomere für die radikalische Polymerisation sowie deren einfachere Technologie zurückzuführen, sondern auch auf die Vielfältigkeit der Verarbeitung und Anwendung derartiger Polymere. Allgemein kann zwischen homogenen und heterogenen Polymerisationsverfahren unterschieden werden. So zählen die Masse- und die Lösungspolymerisation zu den homogenen Verfahren, während neben der Suspensionspolymerisation die Emulsions- und die Fällungspolymerisation den heterogenen Verfahren zugeordnet werden.

5.1. Mechanismus

Die radikalische Polymerisation stellt eine Kettenreaktion dar, bei der innerhalb weniger Sekunden Polymere mit hoher Molmasse entstehen. Sie kann in die Elementarschritte Kettenstart, Wachstum, Übertragung und Abbruch unterteilt werden.

Initiatorzerfall	$I \longrightarrow 2 \cdot I^\bullet$	$r_d = 2 k_d I$
Initiierung	$I^\bullet + M \longrightarrow R_1^\bullet$	$r_i = k_i I^\bullet M$
Wachstum	$R_n^\bullet + M \longrightarrow R_{n+1}^\bullet$	$r_p = k_p R_n^\bullet M$
Übertragung	$R_n^\bullet + Y \longrightarrow P_n + Y^\bullet$	$r_{trY} = k_{trY} R_n^\bullet Y$
Kombination	$R_n^\bullet + R_m^\bullet \longrightarrow P_{n+m}$	$r_{t,c} = k_{t,c} R_n^\bullet R_m^\bullet$
Disproportionierung	$R_n^\bullet + R_m^\bullet \longrightarrow P_n + P_m$	$r_{t,d} = k_{t,d} R_n^\bullet R_m^\bullet$

Tabelle 5-1: Mechanismus und Kinetik der Elementarreaktionen für die radikalische Polymerisation

Radikalische Polymerisationen werden durch freie Radikale ausgelöst, die durch einen homolytischen Zerfall zugesetzter Initiatormoleküle I oder seltener *in situ* aus Monomer entstehen. Die dazu erforderliche Energie kann thermisch, chemisch, elektrochemisch oder fotochemisch in das System eingebracht werden.

Ein auf diese Weise gebildetes Primärradikal I^\bullet kann ein Monomer-Molekül M addieren und damit ein wachsendes Polymerradikal R^\bullet initiieren. Bei diesem Prozeß wird das aktive Zentrum auf das angelagerte Monomer, dessen Doppelbindung gespalten wird, übertragen. Das Kettenradikal kann durch die Addition von weiteren Monomeren wachsen oder aber eine zweite aktive Polymerkette in einer bimolekularen Abbruchreaktion unter Entstehung eines toten Polymer-Moleküls P deaktivieren. Dabei wird zwischen einem Kombinations- und einem Disproportionierungsabbruch unterschieden. Weiterhin kann das Polymerradikal verschiedene Übertragungs-

reaktionen eingehen, in denen das aktive Zentrum unter der Entstehung einer toten Polymerkette auf den Reaktionspartner Y transferiert wird. Erfolgt eine Übertragung auf das Monomer, das Lösungsmittel oder den Regler, so wird eine neue wachsende Kette gestartet. Handelt es sich bei dem Reaktionspartner um ein totes Polymermolekül, wird dieses unter der Entstehung einer Langkettenverzweigung reaktiviert. Außer diesen Prozessen können weitere Reaktionsschritte in dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation erscheinen, die allerdings bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen keine Rolle spielen und folglich vernachlässigt werden. Als Beispiel sei die Depolymerisation genannt, die als Umkehrreaktion des Wachstumsprozesses vor allem bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnt.

5.2. Kinetik der radikalischen Polymerisation

Für die deterministische Beschreibung der Polymerisationskinetik werden aus dem in der Tabelle 5-1 dargestellten kinetischen Schema die Stoffbilanzen abgeleitet. Dabei soll von den diversen Übertragungsreaktionen ausschließlich der Radikaltransfer auf das Monomer und das Polymer berücksichtigt werden. Die Modellherleitung beruht weiterhin auf den folgenden Annahmen:

- Der Verbrauch von Primärradikalen aufgrund von Nebenreaktionen wird durch die Einführung eines Radikalausbeutfaktors f berücksichtigt.
- Die Reaktivität der Polymerradikale ist unabhängig von ihrer Kettenlänge.
- Auf die Primärradikale lässt sich die Quasistationaritätsannahme anwenden, so daß gilt:

$$k_i I^\bullet M = 2 f k_d I \quad (5-1)$$

- Der Monomerverbrauch, der durch die Initiierung erfolgt, wird vernachlässigt.

Aus dem oben aufgeführten Mechanismus lassen sich somit die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen ableiten:

$$v_I = -k_d I \quad (5-2)$$

$$v_M = -(k_p + k_{trM}) M \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet \quad (5-3)$$

$$\begin{aligned} v_{R_1^\bullet} = & 2 f k_d I - (k_p + k_{trM}) M R_1^\bullet + k_{trM} M \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet - k_{trP} R_1^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} P_m \\ & + k_{trP} P_1 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet - (k_{t,c} + k_{t,d}) R_1^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet \end{aligned} \quad (5-4)$$

$$v_{R_n^\bullet} = k_p M R_{n-1}^\bullet - (k_p + k_{trM}) M R_n^\bullet - k_{trP} R_n^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} P_m + k_{trP} P_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet - (k_{t,c} + k_{t,d}) R_n^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet \quad (5-5)$$

$$v_{P_1} = k_{trM} M R_1^\bullet - k_{trP} P_1 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet + k_{trP} R_1^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} P_m + k_{t,d} R_1^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet \quad (5-6)$$

$$v_{P_n} = k_{trM} M R_n^\bullet - k_{trP} P_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet + k_{trP} R_n^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} P_m + 0.5 k_{t,c} \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^\bullet R_m^\bullet + k_{t,d} R_n^\bullet \sum_{m=1}^{\infty} R_m^\bullet \quad (5-7)$$

Sowohl für die Radikalketten als auch für die toten Polymere muß bezüglich jeder Kettenlänge eine eigenständige Differentialgleichung aufgestellt werden, so daß sich hinter den Gleichungen 5-2 bis 5-7 ein sehr großes gekoppeltes Differentialgleichungssystem verbirgt, welches sich numerisch kaum mit einem angemessenen Zeitaufwand lösen lässt. In der Praxis existieren jedoch einige Verfahren, die den mathematischen Aufwand reduzieren. Eine weit verbreitete Vorgehensweise ist die Momentenmethode^[29], mit deren Hilfe auch in dieser Arbeit die Zahl der Differentialgleichungen beschränkt wird. Bei diesem Verfahren gelingt eine Reduktion der Freiheitsgrade durch den Übergang von der Kettenlängenverteilung zu den zugehörigen statistischen Momenten, was praktisch bedeutet, daß der unbegrenzte Satz von unbekannten Konzentrationen als Polynom zusammengefaßt wird. So ist das i-te Moment der Radikalverteilung λ_i definiert als:

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i R_n^\bullet \quad i = 0, 1, \dots \quad (5-8)$$

Analog gilt für das i-te Moment der toten Polymere μ_i :

$$\mu_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n \quad i = 0, 1, \dots \quad (5-9)$$

Die nullten Momente λ_0 und μ_0 entsprechen den Gesamtkonzentrationen an Radikalen bzw. toten Polymeren. Wird die Summe der ersten Momente von Radikalen und toten Polymeren durch die Summe der nullten Momente dividiert, so erhält man das kumulative Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{P}_n . Die Multiplikation von \bar{P}_n mit der Molmasse des Monomers M_M führt zu dem kumulativen Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n :

$$\bar{M}_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} M_M \quad (5-10)$$

Analog ergibt die Division der Summe der zweiten durch die der ersten Momente das kumulative Massenmittel des Polymerisationsgrades \bar{P}_w , und die anschließende

Multiplikation von \bar{P}_w mit der Monomermolmasse liefert das kumulative Massenmittel der Molmasse \bar{M}_w :

$$\bar{M}_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} M_M \quad (5-11)$$

Nach der Beziehung

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (5-12)$$

lässt sich die Polydispersität PD berechnen. Näherungsweise können in den Gleichungen 5-10 und 5-11 die Momente der Radikale vernachlässigt werden.

Die Kenntnis sämtlicher Momente, sofern diese beschränkt sind, ist äquivalent zur Kenntnis der gesamten Molmassenverteilung. In der Praxis sind oft nur wenige dieser Momente bekannt, so daß zusätzliche Informationen benötigt werden, um die Verteilung bestimmen zu können, etwa durch Vorabfestlegung auf eine spezielle Form.

Der Momentenmethode entsprechend werden in dem Satz von Differentialgleichungen 5-2 bis 5-7 die Konzentrationsänderungen der Radikale und toten Polymere auf Momentänderungen zurückgeführt^[30]. Dabei wird angenommen, daß das Volumen der Reaktionsmischung V linear mit dem Monomerumsatz x abnimmt:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon x) \quad (5-13)$$

Hierin stellt ε den Volumenexpansionskoeffizienten dar, der sich aus den Dichten des Monomers bzw. des Polymers nach $\varepsilon = (\rho_M - \rho_P)/\rho_P$ berechnen lässt, während V_0 das Anfangsvolumen charakterisiert.

Auf dieser Grundlage wird das nachfolgend aufgeführte Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der ersten drei Momente von Radikalen und toten Polymeren abgeleitet (siehe Anhang 9.3.).

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 I \quad (5-14)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_{trM}) M \lambda_0 \left(\frac{M_0 + \varepsilon M}{M_0} \right) \quad (5-15)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2 f k_d I - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0^2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0^2 \quad (5-16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2 f k_d I + (k_p + k_{trM}) M \lambda_0 - k_{trM} M \lambda_1 + k_{trP} \lambda_0 \mu_1 - k_{trP} \mu_0 \lambda_1 \\ & - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0 \lambda_1 - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 \lambda_1 \end{aligned} \quad (5-17)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\lambda_2}{dt} = & 2fk_d I + k_p M(2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{trM} M\lambda_2 + k_{trM} M\lambda_0 + k_{trP} \lambda_0 \mu_2 \\ & - k_{trP} \mu_0 \lambda_2 - (k_{t,c} + k_{t,d})\lambda_0 \lambda_2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 \lambda_2\end{aligned}\quad (5-18)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{trM} M\lambda_0 + (0.5k_{t,c} + k_{t,d})\lambda_0^2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_0 \quad (5-19)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_1}{dt} = & k_{trM} M\lambda_1 - k_{trP} \lambda_0 \mu_1 + k_{trP} \mu_0 \lambda_1 + (k_{t,c} + k_{t,d})\lambda_0 \lambda_1 \\ & - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_1\end{aligned}\quad (5-20)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_2}{dt} = & k_{trM} M\lambda_2 - k_{trP} \lambda_0 \mu_2 + k_{trP} \mu_0 \lambda_2 + k_{t,c} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{t,d} \lambda_0 \lambda_2 \\ & - (k_p + k_{trM}) \frac{\varepsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_2\end{aligned}\quad (5-21)$$

5.3. Hochumsatzkinetik

5.3.1. Vergleich zwischen Ideal- und Realkinetik

Für eine Idealkinetik wird vorausgesetzt, daß sämtliche Geschwindigkeitskonstanten über den gesamten Umsatzbereich konstant sind. Aufgrund einer stetigen Abnahme der Monomerkonzentration verringert sich die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz. Entsprechend nähert sich die ideale Umsatz-Zeit-Kurve langsam dem 100 %igen Umsatz an.

Wie die Abbildung 5-1 zeigt, unterscheidet sich der Verlauf realer Polymerisationen meist grundlegend von den Vorhersagen der Idealkinetik. So kann in dem mittleren Umsatzbereich ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet werden. Diese Selbstbeschleunigung wird als **Geleffekt** bezeichnet und beruht auf einer Diffusionshemmung der Abbruchreaktion, die durch die zunehmende Viskosität des Reaktionsmediums verursacht wird. Die Diffusion zweier langer, verknäuelter Polymerketten, die der Abbruchreaktion vorausgeht, wird zunehmend erschwert, so daß der Geleffekt von einem Anwachsen der mittleren Radikallebensdauer und folglich von einem Anstieg der Polymerisationsgrade begleitet wird.

Die Abflachung der Umsatz-Zeit-Kurve bei sehr hohen Umsätzen deutet auf eine starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit hin. Die Reaktionsmischung ist in diesem Stadium so hochviskos, daß selbst die Diffusion des Monomers zu dem Polymerradikal erschwert ist und allmählich unmöglich wird. Die Diffusionshemmung der Wachstumsreaktion wird **Glaseffekt** genannt und führt unterhalb der Glastemperatur der Reaktionsmischung zu Endumsätzen, die unter 100 % liegen.

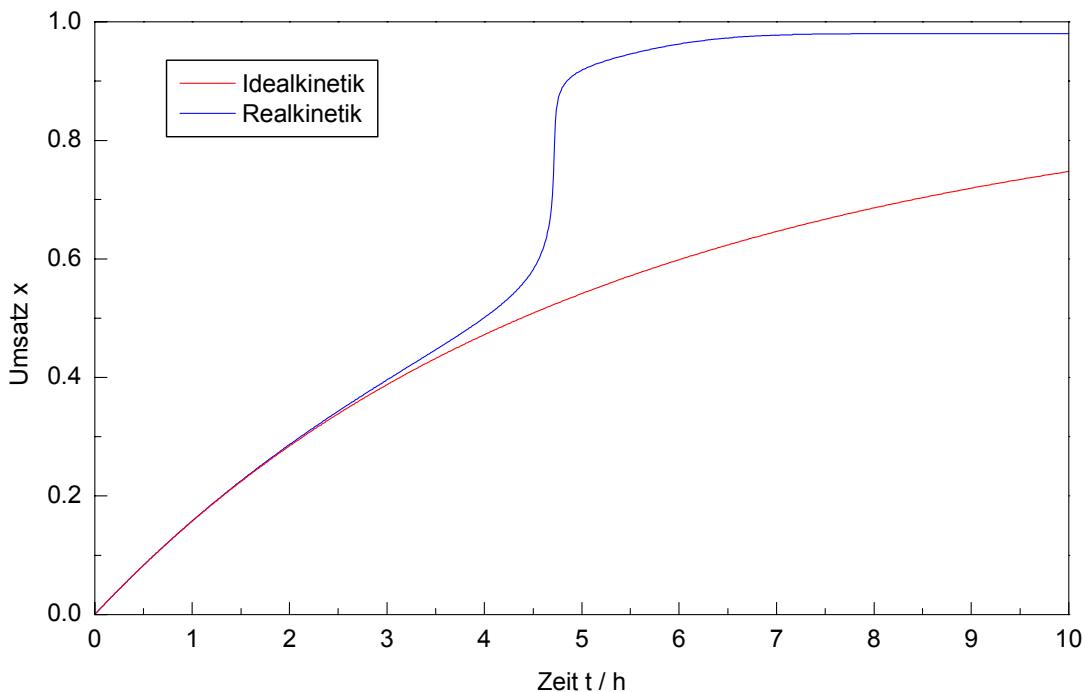


Abbildung 5-1: Schematische Gegenüberstellung einer idealen und realen Umsatz-Zeit-Kurve

Die älteren Modellkonzepte zur Beschreibung der Hochumsatzkinetik ziehen ausschließlich eine Diffusionskontrolle der Wachstums- und der Abbruchreaktion in Betracht. Im Bereich hoher Umsätze verringern sich aber die Geschwindigkeiten aller Reaktionen, deren Ablauf von einer Diffusion der Reaktionspartner abhängt. Da die Monomerübertragung ebenso wie die Wachstumsreaktion die Diffusion eines Monomermoleküls voraussetzt, muß für diesen Prozeß korrekterweise ebenso eine Diffusionshemmung berücksichtigt werden.

Einen deutlichen Einfluß auf den Verlauf der Umsatz-Zeit-Kurve besitzt damit auch der **Käfigeffekt**, welcher die Diffusionskontrolle der Initiierungsreaktion beschreibt. Bei dem thermischen Zerfall eines Initiatormoleküls unter Gasabspaltung entstehen zwei Primärradikale, die zunächst aus dem „Käfig“ ihres Entstehungsortes herausdiffundieren müssen, um eine Kette zu initiieren. Mit wachsendem Umsatz ist die Diffusion der Initiatorradikale zunehmend behindert. Sind die Radikale in enger Nachbarschaft zueinander in der polymeren Matrix eingeschlossen, ist die Rekombination zu einem Nebenprodukt, welches die Fähigkeit zur Initiierung verloren hat, sehr wahrscheinlich. Aber schon bereits unter anfangskinetischen Bedingungen kann die Diffusionskontrolle der Initiierungsreaktion zu Radikalausbeuten führen, die deutlich unter 100 % liegen. Die Arbeiten von Shen et al.^[31] belegen die starke Ausprägung dieses Effekts, indem sie zeigen, daß die Radikalausbeute bei der fotochemisch mit Dimethylazoisobutyrat initiierten Massepolymerisation von MMA während des Reaktionsverlaufs um vier Zehnerpotenzen abnimmt. Insofern muß die Modellierung der Radikalausbeute für Polymerisationssysteme mit öllöslichen Initiatoren ein wesentlicher Bestandteil eines jeden Umsatzmodells sein.

Die Erforschung, Erklärung und Modellierung dieser Effekte ist von großer technischer Bedeutung und führt auch heute noch zu intensiven experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Hochumsatzkinetik. Da sowohl die Polymerqualität als auch die Produktivität der Reaktoren sowie die Reaktorsicherheit durch die beschriebenen Effekte stark beeinflusst werden, fällt der Modellierung eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund steigt die Zahl der publizierten Hochumsatzmodelle ständig an.

5.3.2. Allgemeine Modellansätze

Auf der Basis von Literaturstudien lassen sich die folgenden Gruppen von Hochumsatzmodellen unterscheiden:

- Korrelation der Polymerradikalkonzentration mit dem Umsatz
Burnett, Duncan^[32] (1961); Sawada^[33] (1963)
- Korrelation kinetischer Konstanten mit der Viskosität des Reaktionsmediums
Miyama^[34] (1957); Benson, North^[35] (1962); Moritz, Reichert^[36] (1981)
- Korrelation kinetischer Konstanten mit dem Umsatz
Friis, Hamielec^[37] (1973); Lin, Wang^[38] (1981); Schmidt, Ray^[39] (1981)
- Modellkonzept der verhakten Polymerradikale
Cardenas, O'Driscoll^[40] (1976); Brooks^[41] (1977); Arai, Saito^[42] (1976); Panke, Stickler, Wunderlich^[43] (1983)
- Korrelation der kinetischen Konstanten mit dem freien Volumen
Balke, Hamielec^[44] (1973); Ross, Laurence^[45] (1976); Marten, Hamielec^[46] (1979); Stickler, Panke, Hamielec^[47] (1984)
- Modellkonzept der gerichteten Diffusion der Polymermoleküle
Tulig, Tirrell^[48] (1981); Soh, Sundberg^[49] (1982); Chiu, Carratt, Soong^[50] (1983)
- Korrelation kinetischer Konstanten mit der Diffusionshemmung
Buback^[51] (1990)

Weiterhin existieren Modelle, die sich nicht exakt einer solchen Gruppe zuordnen lassen, weil sie Elemente aus verschiedenen Konzepten kombinieren. Einige Autoren nehmen eine Verknüpfung zweier Modelle vor, um die Vorteile beider Ansätze miteinander zu vereinen. Beispielsweise haben Panke^[52,53] sowie Tefera et al.^[54] auf der Grundlage der Modelle von Marten/Hamielec und Buback ein neues Modell entwickelt.

In einer Arbeit von Vivaldo-Lima et al.^[55] aus dem Jahr 1994 wird ein ausführlicher Vergleich zwischen den Modellen von Marten/Hamielec und Chiu et al. gezogen und auf diesen aufbauend ein neues Geleffektmodell entworfen.

In der vorliegenden Arbeit werden zur Beschreibung der Hochumsatzkinetik die physikalisch begründeten Modelle von Chiu et al., Buback und Panke verwendet. Diese beruhen auf der Annahme, daß die Diffusion ein von dem Umsatz Null an in den Wachstums- bzw. Abbruchprozeß integrierter Teil ist. So wird eine Einführung von Breakpoints, die durch das Einsetzen diverser Diffusionsprozesse gekennzeichnet sind, und die damit einhergehende Intervalleinteilung des Umsatzbereiches vermieden. Auch ist positiv zu bewerten, daß den Modellparametern ein physikalischer Hintergrund zugeordnet ist.

Jedoch ziehen die Modelle von Chiu et al. und Buback weder eine Abnahme der Radikalausbeute noch eine Diffusionshemmung der Übertragungsreaktion in Betracht. Dabei besitzt die Verringerung der Radikalausbeute einen deutlich größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die entstehenden Molmassen als die Diffusionskontrolle der Wachstumsreaktion. So können Tefera et al.^[56,54] anhand der AIBN-initiierten Massepolymerisation von MMA zeigen, daß die Anpassung an experimentelle Daten insbesondere hinsichtlich der Molmassen im hohen Umsatzbereich deutlich besser gelingt, wenn die Diffusionshemmung der Initiierungsreaktion in dem Modell berücksichtigt wird. Weiterhin erfassen die Modelle von Chiu et al. und Buback den Einfluß der Molmassen von den aktiven und toten Polymeren auf die Diffusion der Kettenradikale nicht, so daß die Modellparameter von der Initiatorkonzentration abhängig sind.

Dem entgegen gelingt es Panke, in seinem Modell einerseits den Käfigeffekt sowie die Diffusionshemmung der Übertragungsreaktion zu berücksichtigen und andererseits die Molmassen direkt zu erfassen. Aus diesen Gründen wird das Modell von Panke gegenüber den anderen Modellen favorisiert.

5.3.3. Hochumsatzmodell von W. Y. Chiu, G. M. Carratt und D. S. Soong

Chiu et al.^[50] haben bei ihrer Modellentwicklung das Ziel verfolgt, die Hochumsatzkinetik unter der Berücksichtigung des Temperatureinflusses, der Kettenbeweglichkeit, der Molmasse der diffundierenden Teilchen und der Zusammensetzung des Reaktionsmediums zu beschreiben. Für ihre Herleitung greifen sie auf die Stoßtheorie chemischer Reaktionen in Flüssigkeiten nach North^[57] zurück. In einem System mit der Radikalkonzentration C_b wird eine örtlich fixierte Radikalkette betrachtet, die mit einem sich nähernden Radikal eine Abbruchreaktion eingehen kann.

In der Abbildung 5-2 charakterisiert r_m einen Abstand, von dem an sämtliche Diffusionsprozesse beendet sind. Daher erfolgt die Abbruchreaktion für die Radien $r \leq r_m$ mit der wirklichen Abbruchkonstante $k_{t,0}$, in die keinerlei Diffusionsanteile einfließen. Für die Abstände $r \geq r_b$ nähert sich die Radikalkonzentration der ungestörten Bulk-Konzentration C_b an. In dem Zwischenbereich von r_m bis r_b findet die Annäherung eines zweiten Radikals sowohl durch die Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz als auch durch das Kettenwachstum des Radikalendes, die sogenannte Reaktionsdiffusion, statt.

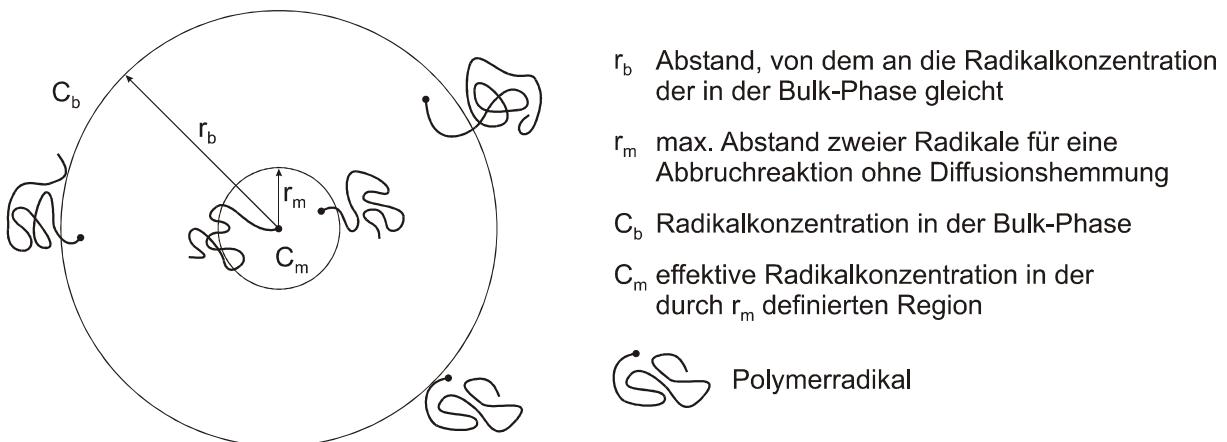


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung des Koordinatensystems zur Beschreibung des Abbruchprozesses zweier Radikale

In Anlehnung an die Ableitung von Chiu et al. ergibt sich die Gleichung 5-22 zur Beschreibung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante.

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t,0}} + \frac{r_m^2 C_b}{3 D_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{t,0}} + \theta_t \frac{\lambda_0}{C} \quad (5-22)$$

Zur Berücksichtigung des Glaseffekts kann ein analoger Ausdruck für die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante erhalten werden.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \frac{r_m^2 C_b}{3 D_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{p,0}} + \theta_p \frac{\lambda_0}{C} \quad (5-23)$$

Hierin stellen $k_{t,0}$ und $k_{p,0}$ die reinen Geschwindigkeitskonstanten ohne Diffusionshemmung für den Abbruch bzw. das Wachstum dar. D_{eff} und D'_{eff} sind die effektiven Diffusionskoeffizienten für die Polymerradikale und die Monomermoleküle. Dabei beinhaltet der effektive Diffusionskoeffizient der Radikale sowohl die Diffusion der gesamten Polymerkette als auch die Fortbewegung des Radikalendes durch das Kettenwachstum. Die effektiven Diffusionskoeffizienten werden jeweils in einen temperatur- und molmassenabhängigen Teil, der in die beiden Modellparameter θ_t und θ_p einfließt, und einen die Umsatzabhängigkeit beschreibenden Ausdruck C aufgespalten. C ist über die Theorie des Freien Volumens nach Fujita^[58] zugänglich und hängt in der folgenden Weise von dem Volumenbruch des Monomers ϕ_M ab:

$$C = \exp\left(\frac{2.3\phi_M}{A(T) + B(T)\phi_M}\right) \quad (5-24)$$

Das Zusammenfügen der Gleichungen 5-22 bzw. 5-23 mit 5-24 führt zu den folgenden Beziehungen:

$$k_t = \left[\frac{1}{k_{t,0}(T)} + \theta_t(T, I_0) \lambda_0 \exp\left(\frac{-2.3 \phi_M}{A(T) + B(T)\phi_M}\right) \right]^{-1} \quad (5-25)$$

$$k_p = \left[\frac{1}{k_{p,0}(T)} + \theta_p(T) \lambda_0 \exp\left(\frac{-2.3 \phi_M}{A(T) + B(T)\phi_M}\right) \right]^{-1} \quad (5-26)$$

$A(T)$ und $B(T)$ werden als temperaturabhängige Modellparameter behandelt. Die Parameter θ_t und θ_p besitzen die Dimension der Zeit und können als eine charakteristische Diffusionszeit der wachsenden Radikale bzw. der Monomere aufgefaßt werden, die von der Temperatur und im Fall der Radikaldiffusion zusätzlich von der Initiatorstartkonzentration beeinflußt wird. Die Abhängigkeit der Diffusionshemmung der Kettenradikale von den Molmassen der aktiven und toten Polymere fließt somit indirekt über die Abhängigkeit des Parameters θ_t von der Initiatorstartkonzentration in das Modell ein. Diese vier Modellparameter, welche sich aus der Theorie des Freien Volumens ergeben, müssen auf der Basis von kinetischen Messungen abgeschätzt werden.

Achilias und Kiparissides^[59] haben 1988 den Modellansatz von Chiu et al. wieder aufgegriffen und erweitert. Die Autoren zeigen, daß die Modellparameter des Originalmodells auf der Grundlage von bekannten bzw. ermittelbaren Daten über die physikalischen Eigenschaften sowie die Transporteigenschaften eines bestimmten Monomer-Polymer-Systems berechnet werden können. Zu diesem Zweck wird auf die verallgemeinerte Theorie des Freien Volumens nach Vrentas und Duda^[60] zurückgegriffen. In einer weiteren Arbeit von Achilias und Kiparissides^[61] aus dem Jahr 1992 wird zusätzlich die Abnahme der Radikaleffizienz berücksichtigt sowie die bei sehr hohen Umsätzen stattfindende Reaktionsdiffusion in direkter Form erfolgreich in das Konzept einbezogen.

5.3.4. Hochumsatzmodell von M. Buback

In dem Jahr 1990 hat Buback^[51] ein Modell entwickelt mit dem Ziel, die Umsatzabhängigkeit der Wachstums- und der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten über einen ausgedehnten Druck- und Temperaturbereich zu beschreiben. Es gründet auf der Annahme von Benson und North^[62], daß der Abbruch zweier Polymerradikale als ein dreistufiger Prozeß betrachtet werden kann. Zu Beginn bewegen sich die Polymerknäuel durch die Translationsdiffusion aufeinander zu, so daß bestimmte Segmente beider Ketten in Kontakt miteinander treten. In dem nachfolgenden Schritt, der als Segmentdiffusion bezeichnet wird, nähern sich die aktiven Zentren in dem gemeinsamen Polymerknäuel durch Diffusion auf einen Abstand, der eine chemische Reaktion ermöglicht. Schließlich führt die Abbruchreaktion zu der Bildung einer toten Polymerkette.

Für die diffusionskontrollierte Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_{t,D}$ ergibt sich somit der folgende Ausdruck, in dem k_{TD} , k_{SD} und k_{CR} die zu den beschriebenen Schritten gehörigen Geschwindigkeitskonstanten darstellen:

$$\frac{1}{k_{t,D}} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad (5-27)$$

Da die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion viel größer ist als die der Translations- und jene der Segmentdiffusion, kann der letzte Term in der Gleichung 5-27 vernachlässigt werden. Die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante $k_{t,D}$ und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion k_{RD} addieren sich zu der Gesamtabbruchkonstante k_t :

$$k_t = \left[\frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{TD}} \right]^{-1} + k_{RD} \quad (5-28)$$

Bei sehr hohen Umsätzen wird ein Punkt erreicht, von dem an die Diffusion der Polymerradikale aufgrund der hohen Viskosität des Reaktionsmediums zum Stillstand kommt. Von hier an bestimmt die Reaktionsdiffusion die Geschwindigkeit des Abbruchprozesses. Die radikalischen Kettenenden treten dadurch in Kontakt, daß sie mit dem Monomer reagieren und aufeinander zuwachsen. Folglich ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion über den Proportionalitätsfaktor C_{RD} mit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante und der Monomerkonzentration verknüpft:

$$k_{RD} = C_{RD} k_p M_0 (1-x) \quad (5-29)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Translationsdiffusion k_{TD} wird eine umgekehrte Proportionalität zu der relativen Viskosität η_r des Reaktionsmediums angenommen. Da die Informationen über die Umsatzabhängigkeit der relativen Viskosität oft nur unzureichend sind, wird häufig die vereinfachte Abhängigkeit

$$\eta_r = \exp(C_\eta x) \quad (5-30)$$

verwendet, so daß für k_{TD} die Gleichung 5-31 erhalten wird.

$$k_{TD} = \frac{k_{TD}^0}{\exp(C_\eta x)} \quad (5-31)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 5-29 und 5-31 in 5-28 ergibt den folgenden Ausdruck zur Berechnung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante:

$$k_t = \left[\frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{TD}^0} \exp(C_\eta x) \right]^{-1} + k_p C_{RD} M_0 (1-x) \quad (5-32)$$

Analog zu dem Kettenabbruch kann auch der Wachstumsprozeß als Folgereaktion beschrieben werden:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (5-33)$$

In dieser Gleichung ist $k_{p,0}$ die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ohne Diffusionshemmung, während $k_{p,D}$ den diffusionskontrollierten Anteil der Wachstumsreaktion charakterisiert. Buback nimmt an, daß zwischen $k_{p,D}$ und der Viskosität der Polymerisationsmischung eine umgekehrte Proportionalität besteht:

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\exp(C_\eta x)} \quad (5-34)$$

Die Kombination der Gleichungen 5-33 und 5-34 führt zu dem folgenden Ausdruck für die Wachstumskonstante:

$$k_p = \left[\frac{1}{k_{p,0}} + \frac{1}{k_{p,D}^0} \exp(C_\eta x) \right]^{-1} \quad (5-35)$$

Das Modell von Buback weist mit $k_{p,D}^0$, k_{TD}^0 , k_{SD} , C_η und C_{RD} insgesamt fünf anpaßbare Parameter auf, die von der Initiatorstartkonzentration abhängig sind. Der Schwerpunkt dieses Modells liegt in der Beschreibung des diffusionskontrollierten Anteils an der Wachstums- und Abbruchkonstanten durch die relative Viskosität des Reaktionsmediums, die als molmassenunabhängig betrachtet wird und nur von dem Umsatz abhängt.

5.3.5. Hochumsatzmodell von D. Panke

Panke^[52] hat 1995 ein Hochumsatzmodell veröffentlicht, welches zwei bekannte Konzepte miteinander verknüpft und ihre Vorteile kombiniert. So wird der kinetische Modellansatz von Buback übernommen, der sowohl den Wachstums- als auch den Abbruchprozeß als eine Folgereaktion mit Diffusions- und Reaktionsanteilen beschreibt. Die Diffusionsprozesse hingegen werden, wie von Marten und Hamielec^[46] vorgeschlagen, semiempirisch auf der Grundlage der Theorie des Freien Volumens nach Bueche^[63] beschrieben. Das Modell von Marten und Hamielec aus dem Jahr 1979 beruht auf einer Einteilung des Umsatzbereichs in drei Intervalle und ist von mehreren Arbeitsgruppen zur Modellierung unterschiedlichster Polymerisationssysteme erfolgreich eingesetzt worden^[64,65]. Durch die Kombination beider Modelle gelingt es, den Einfluß der Molmassen von Radikalen und toten Polymeren direkt in den Modellansatz von Buback einzuarbeiten. Weiterhin wird so eine Umgehung des numerisch nicht immer stabilen Mehrbereichsmodells, das auch dem physikalisch fließenden Übergang zwischen den Bereichen nicht gerecht wird, erreicht. Im Gegensatz zu den älteren Modellen zieht das Modell von Panke die Diffusionshemmung der Übertragungsreaktion sowie die Abnahme der Initiatoreffizienz mit zunehmendem Umsatz in Betracht.

In Anlehnung an den Modellansatz von Buback wird der Abbruchprozeß durch die Gleichung 5-28 beschrieben.

$$k_t = \left[\frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{TD}} \right]^{-1} + k_{RD} \quad (5-28)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Translationsdiffusion k_{TD} hängt nach Panke gemäß der Gleichung 5-36 nicht nur von dem freien Volumen, sondern auch von den Molmassen sowohl der Radikale als auch der toten Polymere ab.

$$k_{TD} = k_{TD}^* \frac{\exp \left[-V_t^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}} \right) \right]}{\left(\bar{M}_{wd} \cdot \bar{M}_w \right)^n} \quad (5-36)$$

In dieser Gleichung beschreibt V_f das momentane freie Volumen des Systems, während $V_{f,0}$ dem freien Volumen bei einem Umsatz von Null entspricht. Der Parameter \bar{M}_{wd} stellt das differentielle Massenmittel der Molmasse dar, welches die mittlere Molmasse der Radikale repräsentiert, und \bar{M}_w ist die kumulative mittlere Molmasse zur Berücksichtigung der toten Polymere. Die Größen V_t^* , k_{TD}^* und n sind anpaßbare Modellparameter.

Das freie Volumen setzt sich nach Kelley und Bueche^[66] additiv aus den Einzelbeiträgen der vorhandenen Komponenten zusammen:

$$V_f = (0.025 + \alpha_p (T - T_{g,p})) \phi_p + (0.025 + \alpha_m (T - T_{g,m})) \phi_m \quad (5-37)$$

Hierin repräsentieren α_m und α_p die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Monomers bzw. des Polymers, ϕ_m und ϕ_p deren Volumenbrüche, während $T_{g,m}$ und $T_{g,p}$ die Glastemperaturen der beiden Komponenten beinhalten. Die Gleichung beruht auf der Annahme, daß sowohl das Polymer als auch das Monomer am Glaspunkt ein freies Volumen von 0.025 besitzen.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion k_{RD} wird analog zu dem Modell von Buback nach

$$k_{RD} = C_{RD} k_p M \quad (5-29)$$

beschrieben, allerdings betrachtet Panke C_{RD} als feststehenden Parameter. Um die unbekannte Geschwindigkeitskonstante der Segmentdiffusion k_{SD} zu erhalten, werden zunächst die für einen Umsatz von Null gültigen Verhältnisse betrachtet. An diesem Punkt können $k_t = k_{t,0}$ bzw. $V_f = V_{f,0}$ gesetzt werden, und die kumulative mittlere Molmasse ist mit dem differentiellen Wert identisch. So wird für die Translationsdiffusionskonstante bei einem Umsatz von Null das nachfolgend aufgeführte Ergebnis erhalten:

$$k_{TD}^0 = \frac{k_{TD}}{\left(\bar{M}_{wd,0} \cdot \bar{M}_{w,0} \right)^n} = \frac{k_{TD}}{\left(\bar{M}_{wd,0} \right)^{2n}} \quad (5-38)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion kann an diesem Punkt nach

$$k_{RD}^0 = C_{RD} k_{p,0} M_0 \quad (5-39)$$

berechnet werden.

Eine analoge Modifikation der Gleichung 5-28 und deren nachfolgende Umformung führen zu der Gleichung 5-40.

$$\frac{1}{k_{SD}} = \frac{1}{k_{t,0} - k_{RD}^0} - \frac{1}{k_{TD}^0} \quad (5-40)$$

Werden die Gleichungen 5-38 und 5-39 in 5-40 eingesetzt, so ist die Berechnung der Segmentdiffusionskonstante möglich.

$$\frac{1}{k_{SD}} = \frac{1}{k_{t,0} - C_{RD} k_{p,0} M_0} - \frac{(\bar{M}_{wd,0})^{2n}}{k_{TD}^0} \quad (5-41)$$

Nach der Substitution der Geschwindigkeitskonstanten für die Translations-, die Segment- und die Reaktionsdiffusion in der Gleichung 5-28 durch die Ausdrücke 5-29, 5-36 und 5-41 kann für die Abbruchkonstante die folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$k_t = \left[\frac{1}{k_{t,0} - C_{RD} k_{p,0} M_0} - \frac{(\bar{M}_{wd,0})^{2n}}{k_{TD}^0} + \frac{(\bar{M}_{wd} \cdot \bar{M}_w)^n \exp \left[V_t^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}} \right) \right]}{k_{TD}^0} \right]^{-1} \quad (5-42)$$

$$+ C_{RD} k_p M$$

Analog zu dem Modell von Buback wird der Wachstumsprozeß entsprechend der Gleichung 5-43 als eine Folgereaktion beschrieben.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,R}} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (5-43)$$

In dieser Gleichung charakterisiert $k_{p,R}$ den rein chemischen und $k_{p,D}$ den diffusionskontrollierten Anteil am Wachstumsprozeß, der nach Marten und Hamielec von dem freien Volumen des Systems, nicht aber von der Molmasse des Polymers abhängt, so daß gilt:

$$k_{p,D} = k_{p,D}^0 \exp \left[-V_p^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}} \right) \right] \quad (5-44)$$

Hierin beschreibt V_f wiederum das momentane freie Volumen, und $V_{f,0}$ entspricht dem freien Volumen bei einem Umsatz von Null. Die Größen $k_{p,D}^0$ und V_p^* stellen anpaßbare Modellparameter dar. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{p,R}$ wird erhalten, indem auch hier die für einen Umsatz von Null gültigen Verhältnisse betrachtet

werden. Der Ansatz $k_p = k_{p,0}$ und $V_f = V_{f,0}$, aufgrund dessen mit der Gleichung 5-44 $k_{p,D} = k_{p,D}^0$ gesetzt werden kann, führt zu der Gleichung 5-45.

$$\frac{1}{k_{p,R}} = \frac{1}{k_{p,0}} - \frac{1}{k_{p,D}^0} \quad (5-45)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 5-44 und 5-45 in 5-43 wird der nachfolgende Ausdruck zur Beschreibung der Wachstumskonstante erhalten:

$$k_p = \left[\frac{1}{k_{p,0}} - \frac{1}{k_{p,D}^0} + \frac{\exp\left[V_p^*\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}}\right)\right]}{k_{p,D}^0} \right]^{-1} \quad (5-46)$$

Für die diversen Übertragungsreaktionen auf niedermolekulare Spezies wie die Monomer- bzw. Lösungsmittelmoleküle oder die Kettenübertragungsreagenzien wird eine zu der Wachstumsreaktion äquivalente Diffusionshemmung angesetzt. So kann beispielsweise die Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Übertragung auf das Monomer durch die Gleichung 5-47 beschrieben werden. Für die übrigen genannten Übertragungsreaktionen gelten analoge Ausdrücke.

$$k_{trM} = \left[\frac{1}{k_{trM,0}} - \frac{1}{k_{p,D}^0} + \frac{\exp\left[V_p^*\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}}\right)\right]}{k_{p,D}^0} \right]^{-1} \quad (5-47)$$

Zur Berücksichtigung der Diffusionshemmung der Initiierungsreaktion werden zwei durch den Initiatorzerfall entstandene Primärradikale betrachtet. Diese können sich entweder in dem Käfig ihres Entstehungsortes mit der Geschwindigkeitskonstante k_C gegenseitig terminieren, oder aber mit der Geschwindigkeitskonstante k_D aus dem Käfig herausdiffundieren. Basierend auf dieser Annahme kann die Initiatorausbeute nach

$$f = \frac{k_D}{k_D + k_C} \quad (5-48)$$

berechnet werden. Für die Beschreibung von k_D wird in Analogie zu der Gleichung 5-44 die folgende Abhängigkeit vorausgesetzt:

$$k_D = k_{D,0} \exp\left[-V_p^*\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}}\right)\right] \quad (5-49)$$

Unter Berücksichtigung der für einen Umsatz von Null gültigen Bedingungen $f = f_0$ und $k_D = k_{D,0}$ resultiert aus der Gleichung 5-48 der nachstehende Ausdruck:

$$k_C = k_{D,0} \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \quad (5-50)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 5-49 und 5-50 in 5-48 wird für die Beschreibung der Umsatzabhängigkeit des Radikalausbeutefaktors die Gleichung 5-51 erhalten.

$$f = \left[1 + \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \exp \left[V_p^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}} \right) \right] \right]^{-1} \quad (5-51)$$

Das Modell von Panke weist mit $k_{p,D}^0$, V_p^* , k_{TD}^* , V_t^* und n insgesamt fünf Modellparameter auf, die keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur oder der Initiatorkonzentration aufweisen. Es beschreibt die Diffusionshemmung sämtlicher Reaktionen auf der Grundlage der Änderung des freien Volumens mit dem Umsatz, wobei die Diffusion der Makroradikale zusätzlich von ihrer Kettenlänge sowie von der Molmasse der toten Polymere abhängig ist. Mit diesem Modell gelingt Panke^[52] erfolgreich die Beschreibung der Massopolymerisation von MMA mit verschiedenen Initiatoren bei variierender Konzentration unter der Berücksichtigung des Einflusses von verschiedener Lösungsmittel, Regler und Präpolymer.

5.4. Modellierung der Suspensionspolymerisation

Bei der Suspensionspolymerisation wird ein wasserunlösliches Monomer unter Zusatz eines Dispergators in die Wasserphase suspendiert, was zu einer Aufteilung des Reaktionsraums in viele kleine Monomertröpfchen von 10^{-3} bis 1 cm Durchmesser führt. Die Polymerisation wird durch monomerlösliche Initiatoren in den Tröpfchen gestartet und liefert als Produkt feste Polymerperlen, deren Größe und Größenverteilung durch die Reaktionsbedingungen eingestellt werden können.

Bei der Suspensionspolymerisation handelt es sich somit um einen heterogenen Reaktionsprozeß, bei dem sich jedes Tröpfchen wie ein einzelner Batch-Reaktor verhält. Aufgrund der erheblichen Anzahl an Radikalen in einem dieser Tröpfchen kann die Kinetik der Suspensionspolymerisation in gleicher Weise wie die der homogenen radikalischen Polymerisation behandelt werden.

5.4.1. Deterministische Simulation

Die deterministische Modellierung einer Suspensionshomopolymerisation zur Berechnung der Konzentrationen sowie der kumulativen mittleren Molmassen erfordert die numerische Lösung des achtdimensionalen Differentialgleichungssystems 5-14 bis 5-21. Die Steifheit des Systems macht die Wahl eines impliziten Näherungsverfahrens notwendig, welches im Vergleich zu den expliziten Verfahren einen größeren Stabilitätsbereich besitzt. So wird für die deterministische Simulation in dieser Arbeit ein semi-implizites Runge-Kutta-Verfahren dritter Ordnung^[67] mit

integrierter Schrittweitensteuerung verwendet. Die Prüfung des deterministischen Modells erfolgt anhand von kalorimetrisch ermittelten Meßdaten der Suspensionspolymerisation von Styrol mit BPO als Initiator. Dazu werden die berechneten Wärmestromkurven auf der Grundlage des Simplexalgorithmus nach Nelder und Mead^[68] an die experimentellen Daten angepaßt. Die Simulation erfolgt unter der Vernachlässigung sowohl des Disproportionierungsabbruchs als auch der Übertragung auf das Polymer. Zur Erfassung des Gel- bzw. Glaseffekts kommt beispielhaft das Modell von Chiu et al.^[50] zum Einsatz. Die Diffusionshemmungen der Übertragungs- und der Initiierungsreaktion bleiben unberücksichtigt.

Zwecks einer Verifizierung der Ergebnisse wird das betrachtete Polymerisationssystem unter der Verwendung identischer Reaktionskonstanten und Modellparameter mit dem Programmpaket Predici™^[69], dessen numerisches Lösungsverfahren auf den adaptiven diskreten Galerkin-Methoden^[70] beruht, berechnet.

5.4.2. Stochastische Simulation

Die Entwicklung und Erprobung der Monte-Carlo-Methode^[71,72] erfolgt zunächst anhand der Suspensionspolymerisation, so daß ein Vergleich mit den deterministisch berechneten Daten möglich ist. Die Grundstruktur des stochastischen Simulationsprogramms entspricht dem in der Abbildung 5-3 dargestellten Algorithmus.

In dem Initialisierungsschritt muß zunächst die Größe des zu simulierenden, einphasigen Teilvolumens definiert werden, womit gleichzeitig die Molekülzahlen an Monomer und Initiator festgelegt sind. Anschließend werden die kinetischen Parameter eingegeben.

Zur Realisierung des Polymerisationsprozesses wird die in dem Kapitel 3.2.2.2. beschriebene Direkte Simulationsmethode verwendet, welche auf der Erzeugung einer realzahligen Zufallsgröße τ entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P_1(\tau)$ (Gleichung 3-18) und einer ganzzahligen Zufallsgröße μ gemäß der Funktion $P_2(\mu | \tau)$ (Gleichung 3-19) beruht. In dem ersten Block innerhalb der Schleife erfolgt die Berechnung der einzelnen Prozeßwahrscheinlichkeiten sowie der zugehörigen Intervallbreiten. Dazu werden zunächst für das in der Tabelle 5-1 dargestellte Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation auf der Grundlage des Kapitels 3.2.2.1. die stochastischen Reaktionskonstanten c_μ aus den entsprechenden deterministischen Werten berechnet. Durch die nachfolgende Multiplikation der stochastischen Reaktionskonstanten mit der Anzahl der möglichen Reaktandenkombinationen werden die zugehörigen nicht-normierten Prozeßwahrscheinlichkeiten a_μ definiert. Anschließend erfolgt durch eine schrittweise Summierung der einzelnen Prozeßwahrscheinlichkeiten eine Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsintervallgrenzen sämtlicher Prozesse innerhalb des Gesamtintervalls a_0 .

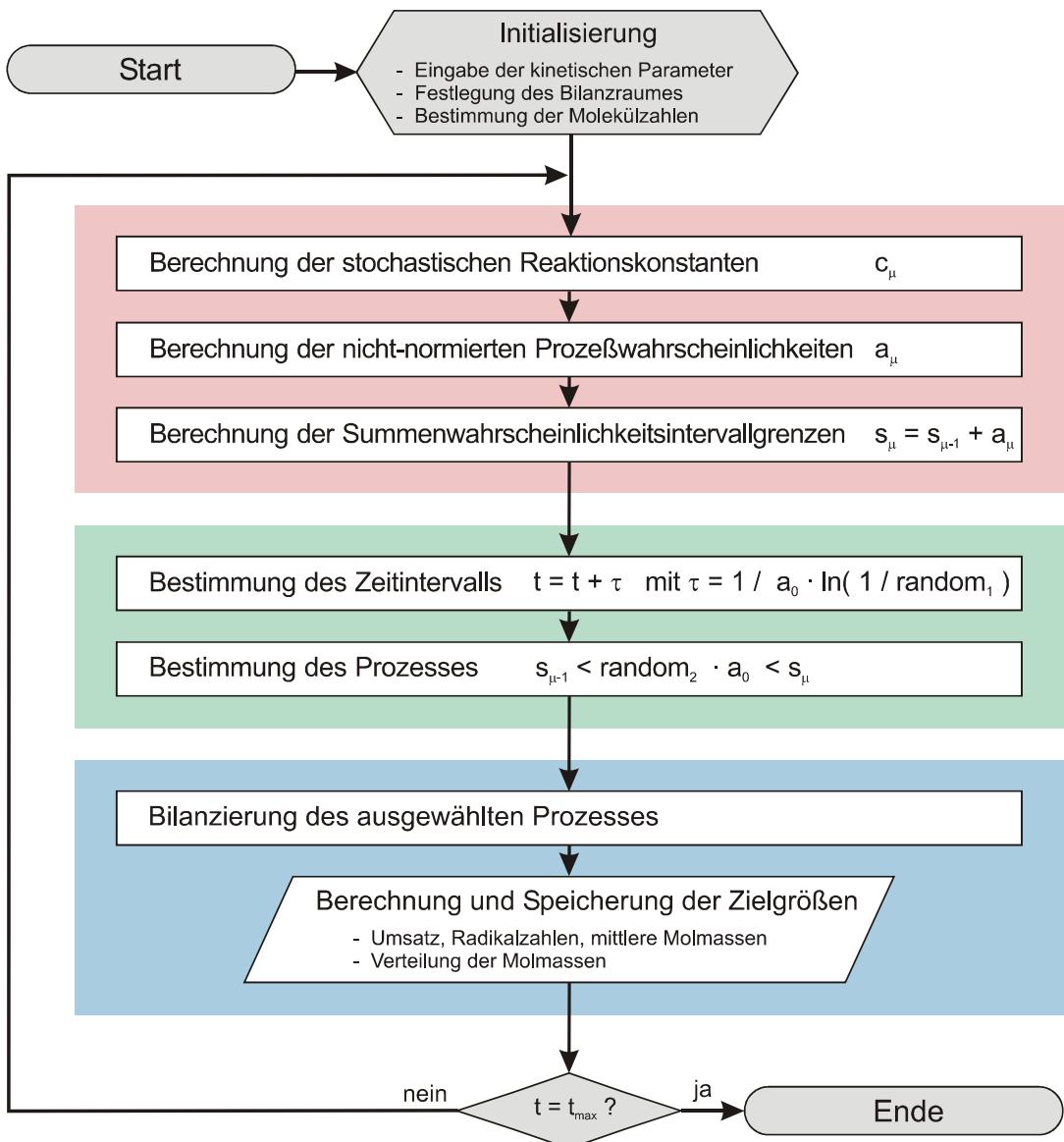


Abbildung 5-3: Fließdiagramm des Monte-Carlo-Algorithmus der Suspensionspolymerisation

Auf dieser Grundlage werden durch die Erzeugung der Zufallsgrößen τ und μ die zu bilanzierende Reaktion und deren Eintrittszeitpunkt ausgewählt. Dazu wird zunächst eine Zufallszahl r_1 generiert und diese anschließend gemäß der Gleichung 3-20 in die Zufallsgröße τ zur Bestimmung des Zeitpunkts der nächsten Reaktion transformiert. Anschließend erfolgt über die Generierung einer zweiten Zufallszahl r_2 die Auswahl des ablaufenden Prozesses auf Basis der Ungleichung 3-21.

Sofern in dem zu simulierenden Prozeß ein Radikal als Reaktand auftritt, wird durch die Erzeugung einer weiteren Zufallszahl eines der im Bilanzraum vorhandenen Radikale ausgewählt, wobei für jedes Radikal die gleiche Reaktionswahrscheinlichkeit angenommen wird.

Nach der Bilanzierung des ausgewählten Prozesses hinsichtlich der Teilchenzahlen und der Kettenlängen findet die Berechnung und Speicherung der gewünschten Zielgrößen statt. Zur Berücksichtigung der Volumenkontraktion wird das Bilanzvolumen in jedem Durchlauf neu berechnet.

In Analogie zu dem deterministischen System wird von den möglichen Übertragungsreaktionen ausschließlich der Radikaltransfer auf das Monomer berücksichtigt. Damit ergibt sich das folgende Schema, in welchem die Prozeßwahrscheinlichkeiten der Elementarreaktionen sowie die zugehörigen Teilchenbilanzierungen aufgeführt sind:

	Prozeßwahrscheinlichkeit	Teilchenbilanzierung
Initiatorzerfall	$a_d = f k_d Z_I$	$Z_I - 1, Z_{R\cdot} + 2$
	$a_{d,1-f} = (1-f) k_d Z_I$	$Z_I - 1$
Wachstum	$a_p = k_p / (V_B N_A) Z_{R\cdot} Z_M$	$Z_M - 1$
Übertragung	$a_{trM} = k_{trM} / (V_B N_A) Z_{R\cdot} Z_M$	$Z_M - 1, Z_P + 1$
Kombination	$a_{t,c} = k_{t,c} / (2 V_B N_A) Z_{R\cdot} (Z_{R\cdot} - 1)$	$Z_{R\cdot} - 2, Z_P + 1$
Disproportionierung	$a_{t,d} = k_{t,d} / (2 V_B N_A) Z_{R\cdot} (Z_{R\cdot} - 1)$	$Z_{R\cdot} - 2, Z_P + 2$

Tabelle 5-2: Prozeßwahrscheinlichkeiten und Teilchenbilanzierungen für die Suspensionspolymerisation

In dieser Tabelle charakterisiert Z die aktuellen Molekülzahlen der einzelnen Komponenten in dem Bilanzraum mit dem Volumen V_B . Der Radikalausbeutefaktor f wird durch die Einführung einer hypothetischen Reaktion mit dem Faktor $(1-f)$ berücksichtigt, die hinsichtlich der Bilanzierung ausschließlich zu dem Verlust eines Initiatormoleküls führt. In dem Schema ist aus Gründen der Vollständigkeit die Disproportionierung eingefügt, jedoch bleibt diese Abbruchreaktion bei der Simulation analog zu der deterministischen Modellierung unberücksichtigt.

In dieser ursprünglichen Form des Monte-Carlo-Verfahrens erfolgt die Auswahl des zu bilanzierenden Prozesses unter allen aufgeführten Reaktionen entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeiten. Allerdings ist dieses Verfahren bei der Simulation von radikalischen Polymerisationen mit dem Nachteil sehr hoher Rechenzeiten verbunden, weil zu einem überwiegenden Teil das Kettenwachstum ausgewählt wird. Eine Beschleunigung der Simulation kann durch verschiedene Modifizierungen erreicht werden:

- Eine wesentliche Beschleunigung wird erzielt, indem die Wachstumsreaktion vollständig aus dem in der Tabelle 5-2 aufgeführten Schema eliminiert wird. Die Bilanzierung des Wachstums beruht statt dessen auf einer Speicherung der Initiierungszeitpunkte sämtlicher Radikale. Die Radikallebensdauer ist durch die Zeitpunkte des Kettenstarts und der Deaktivierung infolge einer Übertragungs- bzw. einer Abbruchreaktion festgelegt. Wenn innerhalb dieser Zeitspanne stationäre Bedingungen vorausgesetzt werden, lässt sich die Kettenlänge P eines gebildeten

Polymermoleküls mit der stochastischen Wachstumskonstante c_p und der Monomerteilchenzahl Z_M aus der Radikallebensdauer nach

$$P = (t_{\text{Deaktivierung}} - t_{\text{Initiierung}}) c_p Z_M \quad (5-52)$$

berechnen. Mit dieser Modifizierung gelingt eine Reduktion der in dem ursprünglichen Modell pro Polymerkette der Länge P notwendigen ($P+2$) Simulationsschritte auf zwei. Das Verfahren liefert bis zu mittleren Umsätzen gute Übereinstimmungen mit der Lösung des kompletten Schemas in der Tabelle 5-2. Im Bereich des Glaseffekts zeigen sich jedoch Abweichungen, weil die Annahme stationärer Bedingungen mit steigender Radikallebensdauer immer weniger gewährleistet ist. Zusätzlich wird dieser Effekt durch das deutlich verkleinerte Simulationssystem gegen Ende der Reaktion verstärkt.

- Aus diesen Gründen findet in der vorliegenden Arbeit eine Variante dieses Beschleunigungsverfahrens Verwendung, die im folgenden beschrieben wird.

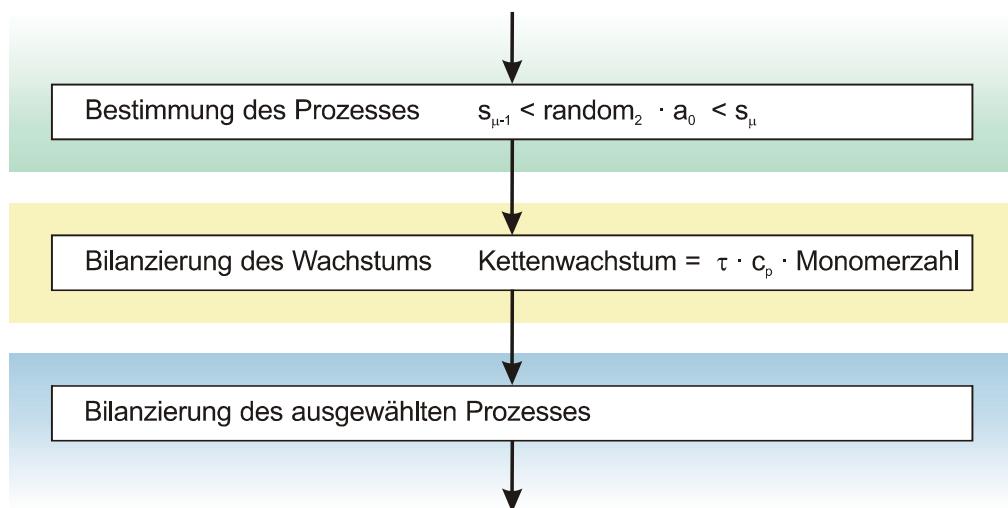


Abbildung 5-4: Ausschnitt aus dem Fließdiagramm des beschleunigten Monte-Carlo-Algorithmus der Suspensionspolymerisation

Die Abbildung 5-4 zeigt die notwendige Änderung des ursprünglichen Algorithmus (Abbildung 5-3) unter der Voraussetzung einer Eliminierung der Wachstumsreaktion aus dem Reaktionsschema. Wie zuvor wird durch die Erzeugung der Zufallsgröße τ der Zeitpunkt der nächsten Reaktion festgelegt. Bevor aber für den Zeitpunkt $t+\tau$ ein zugehöriger, zu simulierender Prozeß ausgewählt wird, erfolgt für das Zeitintervall $(t, t+\tau)$ eine Bilanzierung der Wachstumsreaktion für jedes einzelne Radikal hinsichtlich des Monomerverbrauchs und des Kettenlängenzuwachs. Auf diese Weise wird nicht für die gesamte Radikallebensdauer, sondern nur für sehr kurze Zeitspannen eine Stationarität angenommen. Die nachfolgende Vorgehensweise ist identisch mit dem ursprünglichen Algorithmus.

5.4.3. Vergleich von deterministischer und stochastischer Simulation

Zwecks Überprüfung des Optimierungsalgorithmus nach Nelder und Mead wird eine experimentell bestimmte Wärmestromkurve der Suspensionspolymerisation von Styrol mit BPO als Initiator durch die Integration der Momentengleichungen auf der Grundlage des semi-impliziten Runge-Kutta-Verfahrens in zwei Stufen angepaßt. Zur Ermittlung geeigneter Geschwindigkeitskonstanten wird zunächst der idealkinetische Bereich der Wärmestromkurve unter Konstanthaltung aller übrigen Parameter optimiert, wobei die im „Polymer Handbook“^[73] angegebenen Konstanten als Startwerte eingesetzt werden. Anschließend erfolgt die Anpassung der gesamten Wärmestromkurve durch eine Variation der die Hochumsatzkinetik gemäß des Modells von Chiu et al. berücksichtigenden Parameter A, B, θ_p und θ_f . Der basierend auf der Integration mit dem semi-impliziten Runge-Kutta-Verfahren simulierte Zeitverlauf des Wärmestroms, des Umsatzes sowie der kumulativen mittleren Molmassen wird unter Verwendung der optimierten Parameter mit der Monte-Carlo-Methode verifiziert. Das stochastische Verfahren simuliert das Reaktionsverhalten von $5 \cdot 10^{10}$ Monomeren. Das Volumen des Bilanzraumes, in dem unter idealkinetischen Bedingungen etwa 900 Radikale vorhanden sind, beträgt damit 10^{-14} Liter. Zur Bestätigung der Ergebnisse werden sowohl der Umsatz als auch die Molmassen zusätzlich mit dem Programmpaket Predici^{TM[69]} berechnet. Die eingesetzten Stoffdaten bzw. kinetischen Konstanten sowie die optimierten Parameter sind im Anhang angegeben.

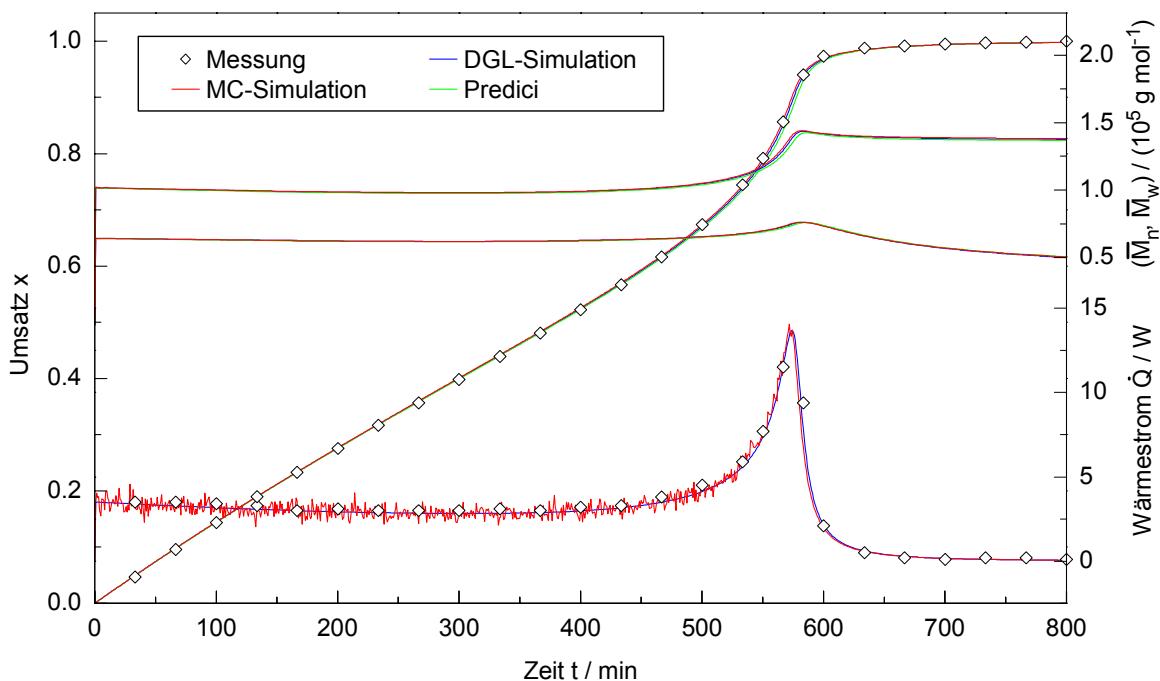


Abbildung 5-5: Zeitabhängigkeit des Wärmestroms, des Umsatzes sowie der kumulativen mittleren Molmassen nach unterschiedlichen Simulationsverfahren für die Suspensionspolymerisation von Styrol

In der Abbildung 5-5 sind die mit den drei Verfahren simulierten Zeitabhängigkeiten des Wärmestroms, des Umsatzes und der kumulativen mittleren Molmassen \bar{M}_n und \bar{M}_w für die Suspensionspolymerisation von Styrol bei 70 °C einander gegenübergestellt.

Auf der Grundlage der Parameteroptimierung nach Nelder und Mead gelingt eine sehr gute Anpassung der experimentellen Wärmestromkurve. Zudem sind die mit den drei Methoden simulierten Kurven nahezu identisch. Dies deutet einerseits auf die Richtigkeit der entwickelten Programm Routinen hin, andererseits wird für große Molekülzahlen die Übereinstimmung der deterministischen und stochastischen Kinetikbeschreibung belegt.

5.5. Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist eines der wirtschaftlich bedeutendsten Polymerisationsverfahren, nach dem gegenwärtig etwa ein Drittel der durch die radikalische Polymerisation weltweit hergestellten Kunststoffe erzeugt werden. Sie ist das wohl vielseitigste und variantenreichste Polymerisationsverfahren und wird nicht zuletzt deshalb seit etwa 60 Jahren intensiv an den Hochschulen und in der chemischen Industrie untersucht. Die Emulsionspolymerisation dient unter anderem zur Produktion von Klebern, Kautschuken und Farben.

Die Wurzeln der Emulsionspolymerisation reichen bis in die Zeit des 1. Weltkriegs zurück, wobei sich jedoch das Interesse an einer Polymerisation in wässrigem Medium gänzlich auf die künstliche Herstellung eines Kautschuk-Ersatzstoffes konzentrierte. Allein die Anzahl an Patentanmeldungen, die von 1910 bis 1914 mehr als 500 betrug, spiegelt den großen wirtschaftlichen Stellenwert der Herstellung von Synthese-Kautschuk wider. In dem Jahr 1932 führten Luther und Hueck^[74] in Deutschland die erste funktionsfähige Emulsionspolymerisation durch. Die anfängliche Entwicklung fand während des 2. Weltkriegs, in dem die USA zeitweise von den südostasiatischen Hevea-Plantagen abgeschnitten waren, eine weitere Periode intensiver Forschungsarbeit. So wurde in Akron, Ohio, in einer nur mit dem „Manhattan-Projekt“ zur Entwicklung der Atombombe vergleichbaren Initiative intensiv an der Schaffung eines Synthese-Kautschuk-Prozesses geforscht. Das dabei ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von Styrol/Butadien-Kautschuk wurde unter dem Namen „Government Rubber“ noch viele Jahre nach dem 2. Weltkrieg eingesetzt. Für Teile der Verfahrensbeschreibung ist erst 1980 die Klassifizierung „Geheime Verschlußsache“ aufgehoben worden. In dieser Pionierzeit der Emulsionspolymerisation wurden auch erste Grundlagen zu einem qualitativen und quantitativen Verständnis der Emulsionspolymerisation erarbeitet, die in den Nachkriegsjahren veröffentlicht wurden.

Vor- und Nachteile

Die Emulsionspolymerisation bietet eine Menge Vorteile, die die Ursache dafür sind, daß dieses Verfahren industriell eine vorrangige Stellung innehat:

- Die Emulsionspolymerisation ist aufgrund verfahrenstechnischer Gesichtspunkte leichter zu beherrschen als beispielsweise die Masse- bzw. die Lösungspolymerisation. So wird die in den Latexteilchen freigesetzte Wärme in die Wasserphase dissipiert. Durch die geringe Viskosität der kontinuierlichen Phase sind eine schnelle Wärmeabfuhr aus dem Reaktor und eine entsprechend gute Temperaturkontrolle gewährleistet.
- Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die mittleren Polymerisationsgrade sind im Vergleich zu einer Massopolymerisation unter äquivalenten Reaktionsbedingungen höher.
- Durch die Zugabe von kettenübertragenden Substanzen gelingt die Kontrolle der Molmassen und damit gleichbedeutend die Beeinflussung der Polymereigenschaften.
- Das resultierende Polymer liegt nicht in fester Form oder in viskoser Lösung, sondern als für die Weiterverarbeitung leicht handhabbarer Latex vor, dessen Anwendungseigenschaften zusätzlich durch die Rezeptur und die Reaktionsführung stark variiert werden können. Damit sind zum Beispiel Veränderungen des Polymeranteils in dem Latex, Variationen des Polymers durch die Copolymerisation, Veränderungen im Partikelaufbau durch eine halbkontinuierliche Reaktionsführung oder auch Adhäsionsveränderungen durch eine chemische Modifizierung der Partikeloberfläche möglich.

Auf der anderen Seite ist die Emulsionspolymerisation aber auch mit einigen Nachteilen behaftet:

- Das Polymerisat ist durch den Emulgator und die Zerfallsprodukte des Initiators verunreinigt, was zu einer Beeinträchtigung der Produktqualität führt und unerwünschte Eigenschaften mit sich bringen kann. Die Entfernung dieser Verunreinigungen ist im allgemeinen schwierig und zudem teuer.
- Durch den heterogenen Charakter der Emulsionspolymerisation sind die Mechanismen extrem komplex, so daß die Reaktormodellierung entsprechend kompliziert wird.

5.5.1. Qualitative Theorie

Die Emulsionspolymerisation ist ein Polymerisationsverfahren zur Produktion von feinteiligen, wässrigen Kunststoffdispersionen aus einer Emulsion von wenig wasserlöslichem Monomer. Die ersten qualitativen Beschreibungen dieses Verfahrens stammen von Fikentscher^[75] und Harkins^[76]. Darauf basierend hat sich das folgende Bild von dem Ablauf einer Emulsionspolymerisation durchgesetzt:

Das Reaktionssystem einer klassischen Emulsionspolymerisation besteht aus Wasser, einem wenig wasserlöslichen Monomer, Emulgator und einem wasserlöslichen Initiator. Durch Rühren wird das Monomer im Wasser zu ca. 10^{12} bis 10^{14} Monomertröpfchen pro Liter verteilt, die einen Durchmesser von 1 bis 10 µm besitzen und durch den Emulgator stabilisiert werden. Der Emulgator lagert sich oberhalb seiner kritischen Mizellkonzentration (CMC) zu Mizellen zusammen, die etwa jeweils 100 Emulgatormoleküle enthalten. In einem üblichen Ansatz befinden sich ca. 10^{19} bis 10^{21} Mizellen pro Liter mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 10 nm. In dem hydrophoben Inneren der Mizellen wird Monomer eingelagert, das aus den emulgierten Monomertröpfchen durch Diffusion über die wässrige Phase geliefert wird. Mit der Zugabe des wasserlöslichen Initiators wird die Polymerisation gestartet.

Die Kinetik der Emulsionspolymerisation kann nach Harkins in drei zeitlich aufeinanderfolgende Abschnitte eingeteilt werden.

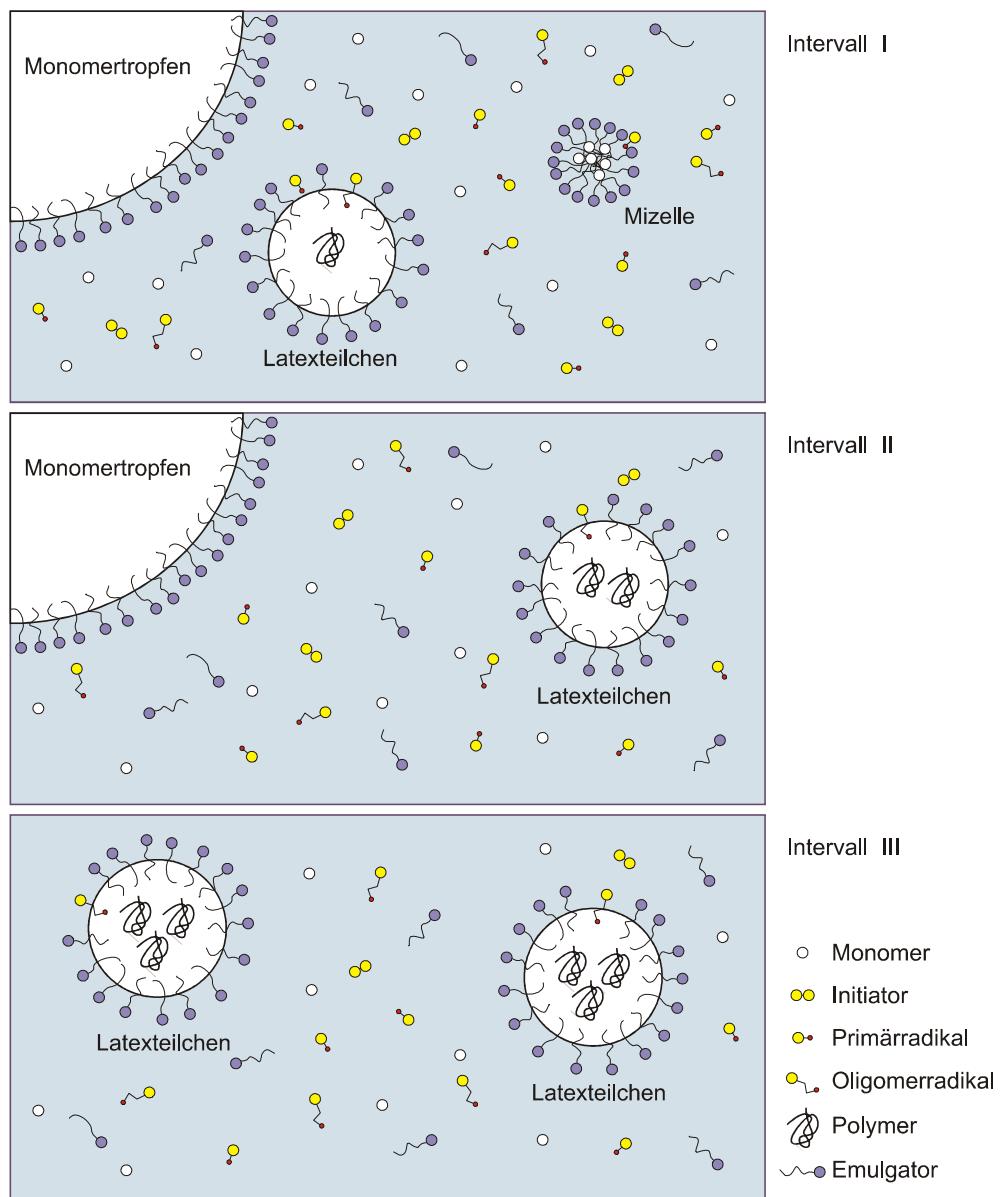


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung der drei Intervalle einer Emulsionspolymerisation nach Harkins

Intervall I: Durch den Zerfall des Initiators entstehen Radikale, die in der wässrigen Phase mit einem oder mehreren gelösten Monomermolekülen reagieren. Trifft ein solches Oligomerradikal auf eine Mizelle, so setzt sich die Polymerisation mit dem darin angesammelten Monomer fort. Weil die Gesamtoberfläche der Mizellen die der Monomertröpfchen um ein Vielfaches überschreitet, wird ein im Wasser gebildetes Radikal sehr viel häufiger auf eine mit Monomer gefüllte Mizelle als auf ein Monomertröpfchen treffen. Die Konzentration des Monomers in der Wasserphase ist sehr gering und eine eventuelle Reaktion darin zu vernachlässigen. Die Polymerisation findet deshalb praktisch nur in den Mizellen statt und verbraucht dort Monomer, das durch Diffusion über die wässrige Phase aus den Monomertröpfchen nachgeliefert wird. Die Mizellen schwollen durch das gebildete Polymer, das seinerseits wieder Monomer löst, an und gehen in Latexteilchen über. Die in dem Nukleierungsprozeß entstehenden 10^{16} bis 10^{18} Latexteilchen pro Liter besitzen Durchmesser in einer Größenordnung von ca. 100 nm. Mit fortschreitender Polymerisation vergrößert sich die Gesamtoberfläche aller Teilchen, so daß zu deren Stabilisierung zunehmend mehr Emulgator verbraucht wird. Die Konzentration des noch freien Emulgators sinkt so schließlich unter die kritische Mizellkonzentration, die Mizellen verschwinden vollständig, und die Teilchenbildung ist beendet. Bei wenigen Umsatzprozenten erfolgt der Eintritt in das Intervall II.

Intervall II: In der Teilchenwachstumsphase bleibt die Anzahl an Latexteilchen bei zunehmender Größe konstant. Der Verbrauch des Monomers in den Partikeln wird aus dem Reservoir der Monomertröpfchen durch Diffusion über die kontinuierliche Phase ständig ausgeglichen. Dieser Vorgang wird durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Grenzflächen- und der Quellungsenergie bestimmt.

Intervall III: Das System geht in die Monomerverarmungsphase über, sobald die Monomertröpfchen verschwunden sind. Dieser Punkt wird in Abhängigkeit von der Art des Monomers, der Teilchengröße und der Grenzflächenspannung bei ca. 20 bis 60 % Umsatz erreicht. Die Monomerkonzentration in den Latexteilchen sinkt nun mit zunehmendem Umsatz; gleichzeitig nimmt der Partikeldurchmesser geringfügig ab.

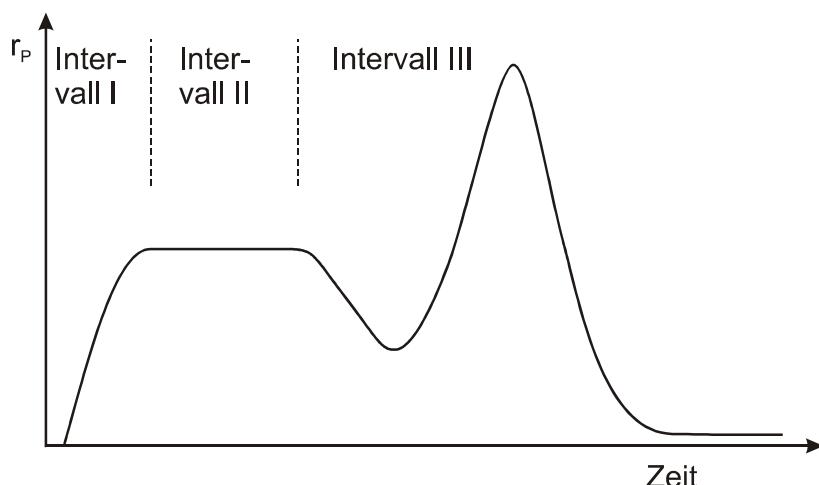


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Geschwindigkeitsverlaufs einer Emulsionspolymerisation

Diese drei Intervalle spiegeln sich in dem Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Kurve einer Emulsionspolymerisation wider. Während der Teilchenbildungsphase kommt es aufgrund der wachsenden Zahl an Latexteilchen zu einem Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Wachstumsphase hingegen ist durch eine relativ konstante Geschwindigkeit gekennzeichnet, weil sowohl die Latexteilchenzahl als auch die Monomerkonzentration in den Partikeln näherungsweise gleich bleiben. In der Monomerverarmungsphase wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch zwei gegenläufige Effekte bestimmt: Die Abnahme der Monomerkonzentration führt zu einer Verringerung der Geschwindigkeit, während der einsetzende Geleffekt, der ansteigende Radikalzahlen zur Folge hat, beschleunigend wirkt. Der steile Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion wird durch den Glaseffekt verursacht.

Das qualitative Modell von Harkins hat Smith und Ewart^[77] 1948 als Grundlage für eine erste quantitative Theorie gedient, auf die in dem Kapitel 5.6.1.2. eingegangen wird.

Teilchenbildungsmechanismen

Für reaktionskinetische Betrachtungen der Emulsionspolymerisation spielen die Latexteilchen als Ort der Polymerisation eine dominierende Rolle. Die Anzahl der gebildeten Latexteilchen ist sowohl für die Beherrschung der Wärmeproduktion während einer Polymerisation als auch für die Gewährleistung verschiedener Produkteigenschaften, wie zum Beispiel der Molmassenverteilung und der Latexstabilität, sehr wesentlich. Die Notwendigkeit einer Kontrolle der Latexteilchenzahl führt zu dem Wunsch, den Mechanismus der Teilchenbildung aufzuklären und ihn sowohl qualitativ als auch quantitativ in korrekter Weise zu beschreiben. Allerdings ist der Nukleierungsprozeß extrem komplex, und es gibt eine Vielzahl von Parametern, die die Mechanismen bei der Teilchenbildung und damit die Latexteilchenzahl beeinflussen. Dies erschwert die Formulierung eines allgemeinen, geschlossenen und zugleich für praktische Zwecke brauchbaren Modells. In der Realität existieren verschiedene Modellvorstellungen zu dem Prozeß der Teilchenbildung, weil aus experimentellen Befunden vielfach nicht auf den vorherrschenden Mechanismus geschlossen werden kann.

Im allgemeinen gründen die Modellvorstellungen auf der Annahme, daß die aus dem Initiatorzerfall stammenden Primärradikale im ersten Schritt mit gelösten Monomermolekülen zu oberflächenaktiven Oligomerradikalalen $O_{n,aq}^{\bullet}$ reagieren. Gemäß der Theorie von Harkins^[78] erfolgt die Teilchenbildung ausschließlich durch eine mizellare Nukleierung, die den Eintritt der Radikale in die durch Monomer gequollenen Mizellen beschreibt. Eine Initiierung in den Monomertropfen ist möglich, aber aufgrund der verhältnismäßig geringen Gesamtoberfläche der Tropfen unwahrscheinlich und wird somit vernachlässigt. Für den Fall einer mizellaren Nukleierung läßt sich nach Smith und Ewart^[77] die Teilchenzahl N in Abhängigkeit von der

Radikalbildungsgeschwindigkeit des Initiators σ_i , der Volumenwachstumsrate der Partikel μ , der Emulgatormenge S und dem spezifischen Platzbedarf des Emulgators auf der Latexoberfläche a_s auf die folgende Weise beschreiben:

$$N = A (\sigma_i / \mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (5-53)$$

Die Konstante A liegt in dem Bereich von 0.37 bis 0.53 und hängt von der Wahrscheinlichkeit des Radikaleintritts in bereits gebildete Latexteilchen ab. Die Beobachtung, daß viele Systeme dieser Abhängigkeit folgen, ist als Beweis für die mizellare Nukleierung betrachtet worden.

Jedoch hat Roe^[79] gezeigt, daß die Gleichung 5-53 nicht an die Mizellarhypothese gebunden ist, sondern ebenso auf der Grundlage einer homogenen Nukleierung abgeleitet werden kann. Gemäß dieser Theorie wachsen die Radikale in der wässrigen Phase durch die Reaktion mit gelösten Monomermolekülen zu längeren Oligomer-radikalen, die bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad löslich sind. Überschreitet der Polymerisationsgrad der wachsenden Kette diesen kritischen Wert, fällt das Polymerradikal als Primärteilchen aus. Die durch das Monomer aufquellenden Primärteilchen können sich durch die ionischen Endgruppen der Initiatorreste, durch den Emulgator oder durch die Agglomeration mit anderen Primärteilchen stabilisieren. Dieser Mechanismus wurde als erstes von Fitch und Tsai^[80] quantifiziert. Ugelstad und Hansen^[81] haben kinetische Gleichungen für die Partikelbildung unter der Berücksichtigung der Wasserphasenkinetik abgeleitet. Ihre Modelle sind unter dem Namen HUFT-(Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai-)Theorie bekannt.

Das von Feeney et al.^[82,83] vorgeschlagene Modell der koagulativen Nukleierung zieht explizit die Koagulation von primären Teilchen in Betracht. Es wird zunächst die Entstehung von kolloidal instabilen, primären Partikeln durch eine mizellare oder homogene Nukleierung angenommen, die dann durch Koagulation stabile Latexteilchen bilden. Die Primärpartikel können entweder mit Teilchen identischer Größe eine Homo-Koagulation oder mit größeren, schon zuvor koagulierten Teilchen eine Hetero-Koagulation eingehen. Die Polymerisation in den Primärteilchen läuft relativ langsam ab, weil die Quellung mit Monomer aufgrund ihrer hydrophilen Natur sowie ihres geringen Durchmessers verhindert, die Austrittsgeschwindigkeit der Radikale hingegen erhöht ist. Das Wachstum der Primärteilchen erfolgt damit sowohl durch die Polymerisation als auch durch eine Koagulation, deren Ausmaß von dem Emulgatorgehalt des Systems abhängt.

In der Realität ist nicht auszuschließen, daß die Nukleierung nach mehreren Mechanismen gleichzeitig erfolgen kann. Allerdings hängt es von dem betrachteten System sowie den Reaktionsbedingungen ab, welcher dieser Mechanismen vorherrschend ist. So erfordert die mizellare Nukleierung Emulgatorkonzentrationen oberhalb der CMC und wird bei kaum wasserlöslichen Monomeren als der bestimmende Mechanismus angenommen. Die homogene Nukleierung gewinnt hingegen bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen und bei stärker wasserlöslichen Monomeren

an Bedeutung. Ebenso ist die Koagulation zur Stabilisierung der entstehenden Teilchen unter diesen Bedingungen deutlicher ausgeprägt.

Die Teilchenbildung durch den Eintritt von Radikalen in Monomertropfen ist bei der klassischen Emulsionspolymerisation eher unwahrscheinlich. Jedoch haben Ugelstad et al.^[84,85] gezeigt, daß diesem Nukleierungsmechanismus in sogenannten Miniemulsionen, welche durch die Zugabe von Co-Emulgatoren, wie beispielsweise langketigen Alkoholen bzw. Alkanen, hergestellt werden können, eine signifikante Bedeutung zukommt. In solchen Miniemulsionen führt die Stabilisierung von normalerweise thermodynamisch instabilen Monomertropfen mit Durchmessern von 100 bis 400 nm zu einer Vergrößerung der Tropfenoberfläche, so daß die Wahrscheinlichkeit für einen Polymerisationsstart in den Tropfen deutlich zunimmt. Wird zusätzlich die Ausbildung von Mizellen vermieden, so gehen die Latexteilchen nahezu ausschließlich aus den Monomertropfen hervor.

5.5.2. Polymerisationstechniken

Saatpolymerisation

Kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Emulsionspolymerisation setzen eine Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente voraus. Weil die Teilchenbildungsphase bisher noch unzulänglich untersucht und die experimentelle Reproduzierbarkeit häufig nicht gegeben ist, besteht die Notwendigkeit, diese zu umgehen. Das gelingt mit der sogenannten Saattechnik, bei der das Monomer einem auspolymerisierten, definierten Latex zugegeben wird. Ist die zugesetzte Monomermenge kleiner als die thermodynamisch durch die Teilchen absorbierbare Maximalmenge, startet die Polymerisation im Intervall III der Theorie nach Harkins. Wird hingegen diese Maximalmenge überschritten, so kommt es zu einer Bildung von Monomertropfen und der Reaktionsstart liegt im Intervall II. Bei der Saattechnik muß allerdings sichergestellt werden, daß eine mögliche Neukeimbildung oder Agglomeration von Partikeln durch eine entsprechende Wahl der Rezeptur und der Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden kann.

Stufenpolymerisation

Die Stufenpolymerisation^[86] charakterisiert ein Verfahren, bei dem Latexteilchen in einer Reihe von Zyklen mit Monomer gequollen und durch einen anschließenden Polymerisationsprozeß vergrößert werden. Diese Methode ermöglicht eine präzise kinetische Untersuchung der Teilchenwachstumsphase, sofern der Reaktionsstart im Intervall II der Theorie nach Harkins liegt, sowie eine Analyse der Monomerverarmungsphase. Bei der Emulsionspolymerisation werden das kinetische Verhalten, die kinetischen Parameter sowie der Effekt der Kompartimentierung von Radikalen, auf den im Kapitel 5.6.1 ausführlich eingegangen wird, in großem Maß durch die Teilchengröße beeinflußt^[87]. Diese komplexen Zusammenhänge können durch eine

sorgfältige Untersuchung und Analyse der Stufenpolymerisation erschlossen werden. Ebenso bietet sich die Stufenpolymerisation als Basis für eine experimentelle Studie des sogenannten Konkurrenzwachstums an. Bei dieser von Vanderhoff et al.^[88] entwickelten Methode wird eine Mischung aus zwei monodispersen Latices mit deutlich verschiedener Teilchengröße als Saat eingesetzt, um auf die vorhandenen Latexteilchen weiteres Monomer aufzupolymerisieren. Die Methode des Konkurrenzwachstums kann zusätzlich zur Untersuchung der teilchengrößenabhängigen Kinetik herangezogen werden.

Die Stufenpolymerisation ist nicht nur ein geeignetes Verfahren zur Erforschung der komplexen Mechanismen, die die Emulsionspolymerisation kennzeichnen, sondern ihre Kapazitäten liegen ebenso in der Herstellung von monodispersen Latices mit bestimmten Teilchengrößen. Um dabei definitiv eine Teilchenneubildung oder -agglomeration zu verhindern, können sämtliche Polymerisationen in dem Bereich der Monomerverarmungsphase gestartet werden. Die Stufenpolymerisation besitzt die Charakteristik, daß jede Stufe sowohl über die Massenbilanz als auch über den thermodynamisch kontrollierten Quellungsprozeß der Saatteilchen mit der nächsten Stufe verknüpft ist. So können auf der Grundlage dieser Methodik selektiv monodisperse Latices mit definierten Teilchengrößen hergestellt werden. Dadurch gewinnt dieses Polymerisationsverfahren auch eine Bedeutung für die Teilchengrößenbestimmung. Im allgemeinen besitzen die verschiedenen analytischen Verfahren einen bevorzugten Teilchengrößenbereich mit maximaler Trennungsleistung. Die Stufenpolymerisation erlaubt die Kontrolle über das Wachstum von kleinen Partikeln bis zu einer Größe, die für eine gegebene Meßtechnik ideal ist.

5.5.3. Physikalische Aspekte

Monomerverteilung in der Emulsion

Während beispielsweise Polystyrol und Styrol im makroskopischen Bereich beliebig miteinander mischbar sind, ist die Monomeraufnahmefähigkeit von sehr kleinen Polymerteilchen begrenzt und strebt — im rein hypothetischen Grenzfall — mit sinkendem Teilchendurchmesser gegen Null. So ist für die Intervalle I und II der Emulsionspolymerisation das Auftreten einer separaten Monomerphase charakteristisch, weil das Ausmaß der Quellung durch das sich einstellende thermodynamische Gleichgewicht beschränkt ist. Da die Austauschflächen durch die Tröpfchenbildung des Monomers sehr groß sind, kann angenommen werden, daß die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts schnell erfolgt und keine Transporthemmung der Polymerisation stattfindet.

Die erste auf thermodynamischen Betrachtungen basierende quantitative Beschreibung des Verteilungsgleichgewichts in einem Polymerlatex haben Morton et al.^[89] veröffentlicht. Sie geht davon aus, daß die Monomerkonzentration in einem Latexteilchen durch zwei konkurrierende Vorgänge bestimmt wird: Einerseits

zeichnet sich der Lösungsvorgang durch die Abgabe der Mischungsenergie ΔF_M aus, andererseits wird gleichzeitig die Grenzflächenenergie ΔF_S zur Entstehung neuer Oberfläche benötigt. Somit ist die partielle molare Freie Energie des Monomers ΔF durch

$$\Delta F = \Delta F_M + \Delta F_S \quad (5-54)$$

gegeben. Der Beitrag der partiellen molaren Mischungsenergie kann gemäß der Flory-Huggins-Theorie^[90] durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta F_M = R T \left[\ln(1 - \phi_P) + \left(1 - \frac{1}{P_n}\right) \phi_P + \chi \phi_P^2 \right] \quad (5-55)$$

Darin charakterisiert ϕ_P den Volumenbruch des Polymers in dem betrachteten Latexteilchen, während χ den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter darstellt. Zur Erfassung der partiellen molaren Oberflächenenergie wird die Gibbs-Thomson-Gleichung^[91] verwendet, in der V_M das Molvolumen des Monomers, γ die Oberflächenspannung zwischen dem Latexteilchen und der Wasserphase und r_{LT} den Radius des gequollenen Partikels beschreibt:

$$\Delta F_S = \frac{2 V_M \gamma}{r_{LT}} \quad (5-56)$$

In dem Intervall II befindet sich die homogen gequollene Latexphase im Gleichgewicht mit der freien Monomerphase, so daß die Summe der beiden Potentialänderungen gleich Null ist. Auf dieser Grundlage ergibt sich die Morton-Kaizerman-Altier-Gleichung, welche indirekt die Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Größe des Latexteilchens beschreibt und bei dem Vorliegen hoher Polymerisationsgrade die folgende Form annimmt:

$$\frac{2 V_M \gamma}{r_{LT}} = -R T \left[\ln(1 - \phi_P) + \phi_P + \chi \phi_P^2 \right] \quad (5-57)$$

In dem Intervall III hingegen kann der Gleichgewichtszustand aufgrund einer zu geringen Monomermenge nicht erreicht werden. In diesem Fall wird angenommen, daß jedes Latexteilchen dieselbe negative partielle molare Freie Energie ΔF aufweist. Damit überschreitet die Monomerkonzentration in großen Partikeln die in den kleineren sowohl in der Wachstums- als auch in der Monomerverarmungsphase.

Die Gleichung 5-57 legt ebenfalls den Umsatz x_c fest, bei dem die separate Monomerphase verschwindet und das Intervall III beginnt. Der Umsatz entspricht dem Massenbruch des Polymers in der Latexphase an diesem Punkt und läßt sich aus dem Polymervolumenbruch über die Dichten von Monomer und Polymer, ρ_M bzw. ρ_P , berechnen:

$$x_c = \frac{\phi_P \rho_P}{\phi_P \rho_P + (1 - \phi_P) \rho_M} \quad (5-58)$$

Der Umsatz x_c weist eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit auf, jedoch ist seine Abhängigkeit von der Oberflächenspannung und im Fall kleiner Latexteilchen von dem Radius stark ausgeprägt.

Die Gleichung von Morton, Kaizerman und Altier kann nur iterativ gelöst werden. Weil keine direkte Methode zur Ermittlung der Oberflächenspannung existiert und für die Bestimmung der Größen γ und χ die Kenntnis der Monomerkonzentration erforderlich ist, kann diese Gleichung nicht oder nur eingeschränkt zur quantitativen Vorhersage der Monomerkonzentration herangezogen werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird in der Praxis meist eine konstante Monomerkonzentration zur Beschreibung des Intervalls II vorausgesetzt. Eine derartige Annahme ist wegen der teilweisen Kompensierung zweier gegenläufiger Effekte häufig zulässig. So wächst einerseits der Latexteilchenradius durch die Polymerisation an, womit gemäß der Gleichung 5-57 ein Anstieg des Monomervolumenbruchs einhergeht. Weil aber die Emulgatormenge in dem System konstant ist, sinkt gleichzeitig der Emulgatorbedeckungsgrad der Oberfläche ab. Der dadurch verursachte Anstieg der Oberflächenspannung führt zu einer Verringerung des Monomervolumenbruchs. Zudem sagt die Morton-Kaizerman-Altier-Gleichung mit wachsender Teilchengröße eine stetig geringer werdende Abhängigkeit der Monomerkonzentration von dem Radius voraus.

Das Fehlen eines in der Praxis bedeutsamen Modells für die Berechnung der Monomerkonzentration hat aber Konsequenzen in Hinsicht auf die Modellierung von Systemen, die durch das Vorhandensein sehr kleiner Latexteilchen gekennzeichnet sind. Die Gleichung 5-57 postuliert für kleine Teilchen eine starke, nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit der Monomerkonzentration von dem Partikelradius. So wird beispielsweise die Modellierung der Teilchenbildungsphase, in der sehr kleine Partikel mit Radien von unter 20 nm auftreten, durch dieses Problem zusätzlich erschwert.

Aber auch in bezug auf eine sorgfältige Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit der Kinetik sowie der zeitliche Entwicklung der Teilchengrößenverteilung ist ein Modell erforderlich, welches quantitative Vorhersagen der partikelgrößenabhängigen Monomerkonzentration zuläßt.

Morphologie von homopolymeren Latices

Latices, die aus mehreren Polymerkomponenten bestehen, besitzen eine wichtige industrielle Bedeutung, beispielsweise in der Produktion von Klebstoffen und Farben. Die Emulsions-Copolymerisation ermöglicht eine gezielte und kontrollierte Herstellung von bestimmten Teilchenmorphologien, die für die gewünschten Produkteigenschaften verantwortlich sind. Am bekanntesten ist die sogenannte Kern-Schale-Struktur, bei der ein (Co-)Polymer als Schale um den Kern eines anderen gewachsen ist. Damit können die Oberflächeneigenschaften von Polymerpartikeln auf vielfältige Weise modifiziert werden. Im allgemeinen ist die Entstehung diverser Teilchenmorphologien auf das Zusammenspiel verschiedener kinetischer und ther-

modynamischer Effekte zurückzuführen. So können Inhomogenitäten zum Beispiel in einem Semi-Batch-Prozeß unter Variation der Zusammensetzung des Monomerzu-stroms erzeugt und aufgrund einer Inkompatibilität der beiden Polymere aufrecht-erhalten werden^[92].

Einige Arbeitsgruppen ziehen ebenso für die Saat-Homopolymerisation eine Entstehung von Inhomogenitäten in Betracht. Deren Auftreten wäre insofern problematisch, als die meisten mechanistischen Interpretationen eine einheitliche Morphologie voraussetzen. Die Teilchenmorphologie ist eng mit der Frage nach dem Polymerisationsort verbunden, die trotz intensiver Erforschung des Saatprozesses noch keine vollständige Klärung gefunden hat. In der Literatur werden zwei mögliche Ursachen für die Bildung von Inhomogenitäten in homopolymeren Latices diskutiert:

- Der sogenannte Wall-Repulsion-Effekt^[93,94] ist thermodynamischen Ursprungs und beschreibt den Entropieverlust, den eine an der Oberfläche eines Latexteilchens befindliche Polymerkette erfährt. Aufgrund des begrenzenden Effekts der Oberfläche kommt es zu einer Verminderung der Konfigurationsfreiheitsgrade, so daß sich die Kettenmoleküle bevorzugt im Kern des gequollenen Teilchens aufhalten, während sich das Monomer in der äußeren Schale ansammelt.
- Der Surface-Anchoring-Effekt^[95] ergibt sich aus dem Eintritt von Oligomerradikalen mit einer kovalent gebundenen, aus dem Initiatorzerfall stammenden Endgruppe. Diese hat aufgrund ihrer Hydrophilie das Bestreben, sich an der Phasengrenze zwischen dem Latexteilchen und der wässrigen Phase aufzuhalten. Damit sind die Radikale an der Teilchenoberfläche verankert und wachsen durch die Addition von Monomer-molekülen in das Innere der Partikel.

Sowohl der Ansatz einer inhomogenen Verteilung des Monomers im Latexteilchen als auch die Tendenz der Radikalenden, sich an der Partikeloberfläche aufzuhalten, sprechen für eine Polymerisation in der Randzone, allerdings ist das Ausmaß der beiden Effekte nicht mit Sicherheit geklärt. Zum Beispiel können Mills et al.^[96] auf der Basis von Neutronenkleinwinkelstreuungsversuchen an mit Toluol gequollenen Latices auf eine homogene Verteilung des Monomers schließen, so daß der Wall-Repulsion-Effekt nicht als Ursache für eventuelle Inhomogenitäten in Frage kommt. Dieses Ergebnis wird von den Autoren^[97] zusätzlich durch Monte-Carlo-Berechnungen gestützt. Experimentelle Untersuchungen von Chen und Lee^[98] zeigen, daß der Surface-Anchoring-Effekt zu Inhomogenitäten führen kann. Dazu wurden Saatpolymerisationen von Styrol, welches zwecks Markierung des frisch gebildeten Polymers mit geringen Mengen Isopren versetzt wurde, unter dem Einsatz von reinen Polystyrol-Saaten mit variierender Teilchengröße durchgeführt. Die Untersuchung der zur Kontrastierung mit Osmiumtetroxid behandelten Latexteilchen mittels Transmissionselektronenmikroskopie führte zu dem Ergebnis, daß der Surface-Anchoring-Effekt nur bei Partikeln mit genügend großem Durchmesser auftritt. Eine nichteinheitliche Quellung der Latexteilchen können auch diese Autoren nicht nachweisen.

5.6. Modellierung der Saat-Emulsionspolymerisation

Die heterogene Natur der Emulsionspolymerisation führt zu einer sehr komplexen Kinetik, die durch die Transportvorgänge zwischen den Phasen überlagert wird. Bei kinetischen Betrachtungen muß eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen, wie die Teilchenbildung, die Wasserphasenkinetik, die Phasenaustauschprozesse, die Polymerisation innerhalb der Latexteilchen und ebenso die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichtszustände, beachtet werden. Genaugenommen bildet jedes einzelne Latexteilchen ein individuelles Reaktionssystem, welches indirekt durch die Stoffaustauschprozesse über die wäßrige Phase mit anderen Teilchen wechselwirkt. Dabei besitzt jedes Partikel eine individuelle Größe sowie charakteristische Molekülzahlen, so daß sich infolgedessen auch die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten und die kinetischen Parameter unterscheiden. Somit erweist sich die Modellierung als äußerst kompliziert. Insgesamt sind in der Literatur eine Vielzahl von theoretischen Interpretationen und Modellansätzen zur Beschreibung der Emulsionspolymerisation bzw. ihrer Teilprozesse zu finden. Dennoch sind einige Vorgänge, wie beispielsweise die Einstellung der Verteilungsgleichgewichte in den bis zu sechs nebeneinander vorliegenden Phasen sowie deren zugehörige Phasendiagramme, noch teilweise ebenso unverstanden wie die verschiedenen Teilchenbildungsmechanismen. Erschwerend kommt hinzu, daß die Anzahl der unbekannten Modellparameter in der Regel die Zahl der ermittelbaren Größen überschreitet.

Weil die bisher ungenügend untersuchte Teilchenbildungsphase in der vorliegenden Arbeit durch die Technik der Saatpolymerisation umgangen wird, beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die Teilchenwachstums- und die Monomer-verarmungsphase.

Reaktionsmechanismus

Der im Kapitel 5.1. vorgestellte Mechanismus für die radikalische Polymerisation kann prinzipiell zur Beschreibung der chemischen Prozesse in den Latexteilchen herangezogen werden. Jedoch ist eine Ergänzung unter Beachtung der Wasserphasen-kinetik sowie der Stoffaustauschprozesse zwischen der Wasser- und Latexphase erforderlich. Die Abbildung 5-8 gibt einen Überblick über die möglichen Reaktionswege und Stoffaustauschprozesse der Radikale in den beiden Phasen unter der Voraussetzung, daß die Polymerisation ausschließlich in den Latexteilchen stattfindet.

Die Abbildung zeigt die Primärradikalbildung durch den Zerfall des wasserlöslichen Initiators und die nachfolgende Addition von Monomermolekülen zur Bildung eines oberflächenaktiven Oligomerradikals, welches anschließend in ein Latexteilchen eintritt. Im Partikelinneren finden die für eine radikalische Polymerisation typischen Reaktionen wie das Wachstum, die Übertragung und der Abbruch statt. Durch die Monomerübertragung entsteht ein Monomerradikal, welches zu einem Austritt aus dem Partikel in die Wasserphase befähigt ist. Das desorbierte Radikal

kann in der Wasserphase Monomer addieren, mit anderen Radikalen abbrechen oder wiederum in ein Latexteilchen eintreten. Generell sind in der Wasserphase Abbruchprozesse sämtlicher Radikale untereinander sowie Übertragungsreaktionen, die in der Abbildung und in den nachfolgenden Betrachtungen allerdings unberücksichtigt bleiben, möglich.

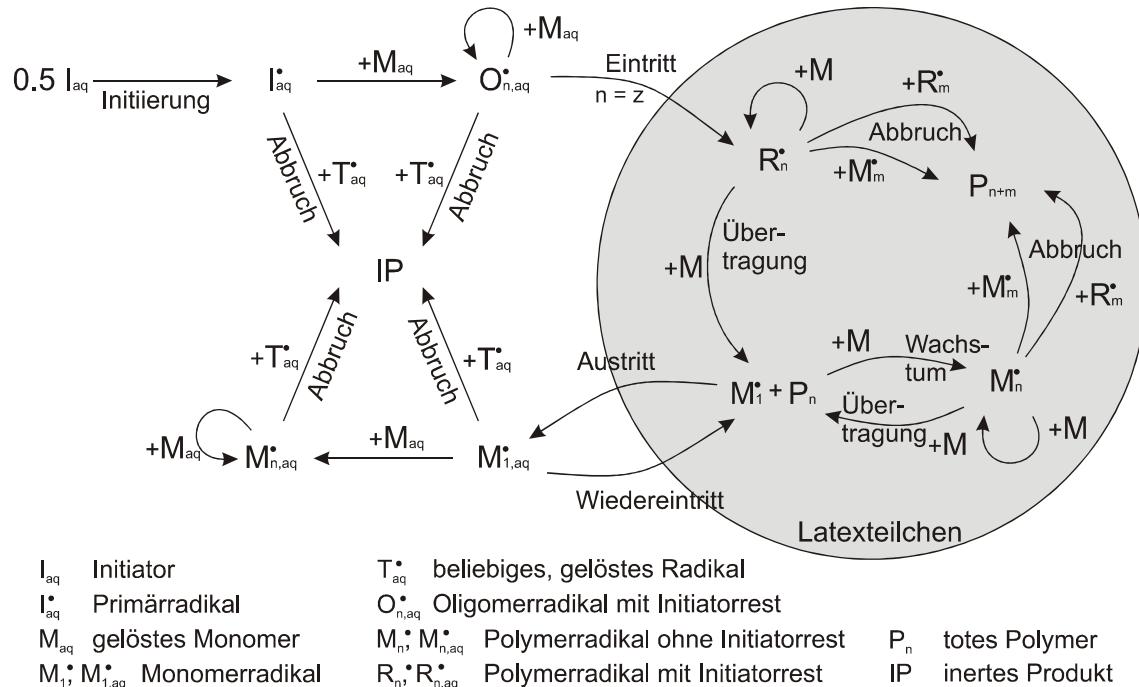


Abbildung 5-8: Reaktionsmechanismus der Emulsionspolymerisation

5.6.1. Deterministische Simulation

Prinzipiell unterscheiden sich die kinetischen Prozesse, die in den Latexteilchen stattfinden, nicht von denen der Masse- oder Suspensionspolymerisation, dennoch gibt es signifikante Unterschiede mit bedeutsamen Auswirkungen hinsichtlich der Modellierung. Die Emulsionspolymerisation findet an einer großen Zahl von separaten Reaktionsorten statt. Dabei liegt die Anzahl dieser Reaktionsorte im allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie die Anzahl an wachsenden Radikalen in dem Gesamtsystem, so daß ein Latexteilchen infolgedessen nur sehr wenige, zeitweise auch keine Radikale enthält. Damit sind die wachsenden Radikale im System weitgehend physikalisch voneinander getrennt und können nicht miteinander in Wechselwirkung treten.

Diese Kompartimentierung der Radikale bringt zwei bedeutsame Konsequenzen mit sich. Zum einen ist die Wahrscheinlichkeit für einen gegenseitigen Abbruch zweier Radikale im Vergleich zu dem homogenen System mit derselben Gesamt-radikalkonzentration deutlich verringert; dieses erklärt die für die Emulsionspolymerisation typischen großen Reaktionsgeschwindigkeiten und hohen Polymerisationsgrade. Zum anderen führt die geringe Anzahl an Radikalen in einem Latex-

teilchen dazu, daß die Abbruchreaktion nicht auf die deterministische Weise beschrieben werden kann. Die Radikalkonzentration ändert sich nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. Der nach dem Eintritt eines zweiten Radikals sehr wahrscheinliche Abbruch hat einen Abfall der Radikalkonzentration auf den Wert Null zur Folge, so daß die Polymerisation in dem betrachteten Latexteilchen zum Stillstand kommt. Weil folglich die Simulation eines einzelnen Partikels keine statistisch gesicherten Ergebnisse liefert, kann ein Teilchen nicht als repräsentativ für alle anderen betrachtet werden.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der deterministischen Modellbildung für die Emulsionspolymerisation liegt daher in der Berücksichtigung des Kompartimentierungseffekts und damit gleichbedeutend in der Berechnung der Radikalkonzentration. Durch eine Mittelung der Radikalzahlen kann das Problem der diskreten Zustände umgangen werden.

Reaktionsschema der Emulsionspolymerisation

Aus dem in der Abbildung 5-8 dargestellten Mechanismus lassen sich die Reaktionsschemata für die Wasser- und die Latexphase ableiten, welche durch die Stoffaustauschprozesse miteinander verknüpft sind. Zwecks näherer Untersuchung der Wasserphasenkinetik wird dabei eine Differenzierung zwischen geladenen und ungeladenen Radikalen vorgenommen: Die oberflächenaktiven Oligomerradikale in der Wasserphase $O_{n,aq}^\bullet$ stellen Folgeprodukte des Initiatorzerfalls dar und weisen folglich ein endständiges, geladenes Initiatorbruchstück auf, während die oberflächeninaktiven Radikale $M_{n,aq}^\bullet$ aus den durch eine Übertragungsreaktion entstandenen, desorbierten Monomerradikalen hervorgehen und keine Ladung besitzen.

Das Symbol IP_{aq} charakterisiert die durch diverse Abbruchreaktionen entstehenden inerten Produkte im Wasser. Aufbauend auf diesem Ansatz wird in der Latexphase ebenso eine Unterscheidung zwischen den beiden radikalischen Spezies O_n^\bullet bzw. gleichbedeutend R_n^\bullet und M_n^\bullet vorgenommen. Weil die Abbruchreaktion in den Latexteilchen aus den in der Einleitung dieses Kapitels aufgeführten Gründen nicht deterministisch beschrieben werden kann, besitzen die die Terminierungsprozesse in der polymeren Phase erfassenden kinetischen Gleichungen nur formalen Charakter. Das nachfolgend aufgeführte Reaktionsschema beruht auf der Vernachlässigung des Disproportionierungsabbruchs sowie auf dem ausschließlichen Einbezug der Monomerübertragung in der Latexphase. Auf die Phasenaustauschprozesse sowie die zugehörigen Koeffizienten wird im weiteren Verlauf dieser Ausführungen eingegangen.

Die Umsetzung dieses Mechanismus in ein allgemeingültiges deterministisches Modell würde den Rahmen der rechnerischen Möglichkeiten sprengen. Damit sind starke Vereinfachungen bei der Modellentwicklung unumgänglich.

I Wasserphasenkinetik

Initiatorzerfall	I_{aq}	\longrightarrow	$2 \cdot I_{aq}^{\bullet}$	$r_{d,aq} = 2 k_{d,aq} I_{aq}$
Initiierung	$I_{aq}^{\bullet} + M_{aq}$	\longrightarrow	$O_{1,aq}^{\bullet}$	$r_{i,aq} = k_{i,aq} I_{aq}^{\bullet} M_{aq}$
Wachstum	$O_{n,aq}^{\bullet} + M_{aq}$	\longrightarrow	$O_{n+1,aq}^{\bullet}$	$r_{pO,aq} = k_{p,aq} O_{n,aq}^{\bullet} M_{aq}$
	$M_{n,aq}^{\bullet} + M_{aq}$	\longrightarrow	$M_{n+1,aq}^{\bullet}$	$r_{pM,aq} = k_{p,aq} M_{n,aq}^{\bullet} M_{aq}$
Abbruch	$I_{aq}^{\bullet} + I_{aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tII,aq} = k_{t,aq} (I_{aq}^{\bullet})^2$
	$O_{n,aq}^{\bullet} + I_{aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tOI,aq} = k_{t,aq} O_{n,aq}^{\bullet} I_{aq}^{\bullet}$
	$O_{n,aq}^{\bullet} + M_{m,aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tOM,aq} = k_{t,aq} O_{n,aq}^{\bullet} M_{m,aq}^{\bullet}$
	$O_{n,aq}^{\bullet} + O_{m,aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tOO,aq} = k_{t,aq} O_{n,aq}^{\bullet} O_{m,aq}^{\bullet}$
	$M_{n,aq}^{\bullet} + I_{aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tMI,aq} = k_{t,aq} M_{n,aq}^{\bullet} I_{aq}^{\bullet}$
	$M_{n,aq}^{\bullet} + M_{m,aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{tMM,aq} = k_{t,aq} M_{n,aq}^{\bullet} M_{m,aq}^{\bullet}$

II Phasenaustauschprozesse

Eintritt	$O_{n,aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	$O_n^{\bullet} (= R_n^{\bullet})$	$r_e = k_e O_{n,aq}^{\bullet} N_C / N_A$
Austritt	M_1^{\bullet}	\longrightarrow	$M_{1,aq}^{\bullet}$	$r_{des} = K_0 M_1^{\bullet}$
Wiedereintritt	$M_{1,aq}^{\bullet}$	\longrightarrow	M_1^{\bullet}	$r_{re} = k_a M_{1,aq}^{\bullet} N_C / N_A$

III Kinetik in den Latexteilchen

Wachstum	$R_n^{\bullet} + M$	\longrightarrow	R_{n+1}^{\bullet}	$r_{pR} = k_p R_n^{\bullet} M$
	$M_n^{\bullet} + M$	\longrightarrow	M_{n+1}^{\bullet}	$r_{pM} = k_p M_n^{\bullet} M$
Übertragung	$R_n^{\bullet} + M$	\longrightarrow	$P_n + M_1^{\bullet}$	$r_{trR} = k_{tr} R_n^{\bullet} M$
	$M_n^{\bullet} + M$	\longrightarrow	$P_n + M_1^{\bullet}$	$r_{trM} = k_{tr} M_n^{\bullet} M$
Abbruch	$R_n^{\bullet} + R_m^{\bullet}$	\longrightarrow	P_{n+m}	$r_{tRR} = k_t R_n^{\bullet} R_m^{\bullet}$
	$R_n^{\bullet} + M_m^{\bullet}$	\longrightarrow	P_{n+m}	$r_{tRM} = k_t R_n^{\bullet} M_m^{\bullet}$
	$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet}$	\longrightarrow	P_{n+m}	$r_{tMM} = k_t M_n^{\bullet} M_m^{\bullet}$

Tabelle 5-3: Mechanismus und Kinetik der Elementarreaktionen für die Emulsionspolymerisation

Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Ableitung einer die Polymerisationsgeschwindigkeit beschreibenden Gleichung gelingt über die Definition einer mittleren Radikalzahl. Dazu wird angenommen, daß eine Teilchengrößenverteilung der Latexteilchen vorliege, die in Klassen unterteilt sei.

Es wird die i-te Klasse dieser Verteilung betrachtet, deren Teilchen außerdem eine Verteilung bezüglich ihrer Radikalzahlen aufweisen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit $r_{p,i}$ in einem Latexteilchen der Sorte i mit n Radikalen, die zweckmäßig als Änderung der Monomerstoffmenge $n_{M,i}$ pro Zeiteinheit erfaßt wird, ergibt sich durch die folgende Gleichung:

$$r_{p,i} = -\frac{dn_{M,i}}{dt} = \frac{k_p M_i n}{N_A} \quad (5-59)$$

Hierin kennzeichnet k_p die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante und M_i die in den Partikeln der i-ten Klasse vorliegende Monomerkonzentration. Zur Erfassung der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit r_p muß gemäß der Gleichung 5-60 eine Summierung über die Geschwindigkeiten aller Latexteilchen vorgenommen werden. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß sämtliche Partikel dieselbe Monomerkonzentration M besitzen.

$$r_p = \frac{k_p M}{N_A} \sum_n N_n n \quad (5-60)$$

In dieser Gleichung charakterisiert N_n die Zahl der Latexteilchen mit der Radikalzahl n im Gesamtsystem. Unter der Einführung der mittleren Radikalzahl

$$\bar{n} = \sum_n \frac{N_n n}{N} = \sum_n X_n n \quad (5-61)$$

und der Gesamt-Latexteilchenzahl

$$N = \sum_n N_n \quad (5-62)$$

gelangt man zu der Gleichung 5-63.

$$r_p = k_p M \bar{n} \frac{N}{N_A} \quad (5-63)$$

Durch die Mittelwertbildung der Radikalzahl gelingt es, die sich sprunghaft ändernde, diskrete Größe n durch eine kontinuierliche Funktion zu ersetzen. Damit ist die Simulation eines Latexteilchens möglich geworden, seine Individualität allerdings verlorengegangen.

Das bedeutendste Problem bei der deterministischen Simulation besteht in der Berechnung dieser mittleren Radikalzahl. Gemäß der Gleichung 5-61 muß dazu der Anteil X_n an Latexteilchen mit n Radikalen, die sogenannte Radikalpopulation, bekannt sein. Die Radikalzahl eines Latexteilchens wird durch die folgenden drei Prozesse festgelegt:

- Bimolekularer Abbruch innerhalb des Partikels
- Eintritt freier Radikale in das Latexteilchen
- Austritt freier Radikale aus dem Latexteilchen

5.6.1.1. Theoretische Grundlagen zur Radikalbilanzierung

Radikalabbruch

Wie aus der Einleitung dieses Kapitels hervorgeht, kann die Abbruchreaktion aufgrund der geringen Radikalzahlen nur stochastisch beschrieben werden. Beispielsweise würde sich aus dem deterministischen Ansatz bei dem Vorhandensein eines Radikals in einem betrachteten Latexteilchen mit dem Volumen V_{LT} fälschlicherweise keine Abbruchgeschwindigkeit von Null ergeben. Die stochastische Formulierung der Kinetik liefert für die Abbruchgeschwindigkeit r_t , welche die Änderung der Radikalzahl pro Zeiteinheit in einem Partikel erfaßt, die folgende Gleichung:

$$r_t = C n(n-1) \quad (5-64)$$

Hierin entspricht C dem Produkt aus der stochastischen Abbruchkonstante c_t und den die Ununterscheidbarkeit der Radikale berücksichtigenden Faktor 0.5:

$$C = \frac{k_t}{2 V_{LT} N_A} \quad (5-65)$$

Bei der Emulsionspolymerisation wird zur Beschreibung der Abnahme der Abbruchgeschwindigkeit infolge des Geleffekts häufig auf die für die Massepolymerisation abgeleiteten Modelle zurückgegriffen. Im allgemeinen beruhen diese Ansätze auf der Bemühung, die Segmentdiffusion der Radikalzentren, das Einsetzen der Kettenverschlaufung, die kettenlängenabhängige Translationsdiffusion sowie die Diffusion der Radikalzentren durch die Wachstumsreaktion zu beschreiben. Oft berücksichtigen die Modellansätze nicht alle aufgezählten Prozesse, sondern konzentrieren sich vorrangig auf die Erfassung der Translationsdiffusion, die für den Geleffekt als verantwortlich betrachtet wird. Andere Modelle, wie die von Panke und Buback, ziehen ebenso die Segment- und die Reaktionsdiffusion in Betracht.

Die Korrektheit einer Modellübertragung auf die Emulsionspolymerisation ist bisher ungeklärt. Weil der Massenbruch des Polymers in den Latexteilchen aufgrund des Quellungsgleichgewichts in der Regel recht große Werte annimmt, kann davon ausgegangen werden, daß die Polymerketten schon von Reaktionsbeginn an untereinander verschlauft sind. Damit erscheint die Abnahme der Diffusivität der Makroradikale als Ursache für den Geleffekt fraglich. Zudem setzt der Geleffekt im Vergleich zu der Massepolymerisation häufig bei signifikant höheren Polymermassenbrüchen ein.

Zur Erklärung dieser Beobachtungen haben Adams et al.^[99] das sogenannte Long-Short-Modell entwickelt. Danach wird basierend auf einer vereinfachten Einteilung der Radikale in zwei Populationen, nämlich in langkettige, aufgrund von Verschlauflungen immobile Polymerradikale sowie in kurzkettige, frei bewegliche Radikale, zwischen drei möglichen Terminierungsprozessen unterschieden. Der Abbruch von zwei kurzkettigen Radikalen, die entweder aus der Wasserphase eintreten oder aus einer Übertragungsreaktion hervorgehen, kann aufgrund ihrer geringen Konzentra-

tion vernachlässigt werden. Im Bereich mittlerer Umsätze stellt der Abbruch eines langkettigen mit einem kurzkettigen Radikal den dominierenden Terminierungsprozeß dar. Hingegen ist für hohe Umsätze jenseits des Glasübergangs der Abbruch zweier Kettenradikale auf Grundlage der Reaktionsdiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Das Long-Short-Modell führt den Geleffekt auf die mit wachsendem Umsatz zunehmende Diffusionshemmung der kurzkettigen Radikale, deren Immobilisierung durch Verschlaufungen in der polymeren Matrix mit stetig fallendem Polymerisationsgrad einsetzt, zurück.

Bei der Emulsionspolymerisation ist der Geleffekt zudem wesentlich von der Teilchengröße abhängig, weil die Diffusionswege der Radikale innerhalb der Latexteilchen die Wahrscheinlichkeit für eine Abbruchreaktion mitbestimmen.

Radikaleintritt

Für die Emulsionspolymerisation werden in der Regel wasserlösliche Initiatoren verwendet, die in der kontinuierlichen Phase in hydrophile Primärradikale zerfallen. Ihr Eintritt in das hydrophobe Innere der Latexteilchen ist unwahrscheinlich. Deshalb wird angenommen, daß die Primärradikale in der wäßrigen Phase durch die Addition von einigen Monomermolekülen zunächst zu oberflächenaktiven Oligomerradikalen abreagieren, bevor sie irreversibel von den Latexteilchen absorbiert werden. Bei der Polymerisation von hydrophoben Monomeren sind nur wenige Monomereinheiten erforderlich, um den Radikaleintritt zu ermöglichen.

Die Radikaleintrittsgeschwindigkeit wird durch den Koeffizienten σ quantifiziert, welcher die mittlere Anzahl an Radikalen beschreibt, die pro Zeiteinheit in ein Latexteilchen eintreten. Der Eintrittskoeffizient σ ist pseudo-erster Ordnung und setzt sich aus der Eintrittsgeschwindigkeitskonstanten k_e und der Konzentration der zu einem Eintritt befähigten Radikale in der wäßrigen Phase R_w^\bullet zusammen:

$$\sigma = k_e R_w^\bullet \quad (5-66)$$

Die Radikaleintrittsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Art des Initiators, seiner Konzentration sowie der Latexteilchendichte abhängig, sondern kann gleichermaßen durch die Eigenschaften der Latexteilchen, wie zum Beispiel ihre Größe oder ihre Oberflächenladungsdichte, beeinflußt werden. Für eine korrekte Beschreibung des Radikaleintritts müßte die Wasserphasenkinetik in ihrer Komplexität erfaßt und die Bilanzierung der Radikale in der Wasserphase über Stofftransportansätze mit der Bilanzierung in der organischen Phase gekoppelt werden. In der Realität ist jedoch die Verwendung vereinfachter Modellansätze üblich.

Die Radikaleintrittsgeschwindigkeit läßt sich nicht mit der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators gleichsetzen, weil die Initiatorausbeute bei der Emulsionspolymerisation weit unter 100 % sinken kann. Die Eintrittsgeschwindigkeit wird dadurch vermindert, daß die aus dem Initiatorzerfall resultierenden Primär- und Oligomerradikale in der wäßrigen Phase mit anderen Radikalen terminieren können. Dabei besteht die Mög-

lichkeit des Abbruchs mit weiteren Initiatorradikalen, wobei die Wahrscheinlichkeit für eine gegenseitige Deaktivierung mit steigender Initiatorkonzentration zunimmt. Zusätzlich kann sich die Zahl der aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale durch die Abbruchreaktion mit aus den Latexteilchen ausgetretenen Radikalen verringern. Der Einfluß der desorbierten Radikale auf den Eintrittsprozeß läßt sich in sehr vereinfachender Weise durch die Einführung eines sogenannten Fate-Parameters γ erfassen^[81,100]. Damit setzt sich der effektive Eintrittskoeffizient σ_{eff} aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten σ , der den Eintritt von Oligomerradikalen in ein Latexteilchen ohne Wechselwirkung mit ausgetretenen Radikalen berücksichtigt, und dem Term $\gamma k_{\text{des}} \bar{n}$ zusammen, welcher das Schicksal der desorbierten Radikale beschreibt:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma + \gamma k_{\text{des}} \bar{n} \quad \text{mit } -1 \leq \gamma \leq 1 \quad (5-67)$$

In dieser Gleichung, die die Komplexität der Wasserphasenkinetik in extrem vereinfachter Form erfaßt, stellt k_{des} den Geschwindigkeitskoeffizienten für den Radikalaustritt dar. Ein Fate-Parameter von $\gamma = -1$ gilt für den Grenzfall, daß jedes desorbierte Radikal mit einem von dem Initiatorzerfall abgeleiteten Radikal in der Wasserphase abbricht. In dem Grenzfall $\gamma = 1$ werden alle desorbierten Radikale von den Latexteilchen reabsorbiert. Der Fate-Parameter ist experimentell zugänglich und hängt in komplizierter Weise von den Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen in der wässrigen Phase stattfindenden Prozesse ab. Er liegt für die chemisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol in dem Bereich $-1 \leq \gamma \leq 0$ ^[101], während er sich für *n*-BMA der Eins annähert^[102].

Radikalaustritt

Auf die Möglichkeit eines Austritts von Radikalen aus den Latexteilchen weisen schon die ersten Arbeiten zur Emulsionspolymerisation hin, allerdings ist die Bedeutung dieses Prozesses eher unterschätzt worden. Denn selbst für relativ wasserunlösliche Monomere kann die Desorption geschwindigkeitsbestimmend werden, sofern die Latexteilchen genügend klein sind. Der Austritt von zuvor eingetretenen hydrophoben Oligomer- oder Polymerradikalen aus den Latexteilchen in die polare Wasserphase ist aber sehr unwahrscheinlich. Deshalb wird meist angenommen, daß ausschließlich Monomerradikale, die aus einer Monomerübertragung innerhalb der Partikel resultieren, zu einem Austritt befähigt sind. Weil die Diffusion der Monomerradikale im Vergleich zu dem konkurrierenden Wachstumsprozeß sehr viel schneller erfolgt, stellt die Desorption insbesondere für Latexteilchen mit geringen Durchmessern einen nicht zu vernachlässigenden Prozeß dar.

Der Radikalaustritt wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{des} beschrieben, der den mittleren Anteil freier Radikale angibt, die pro Zeiteinheit aus einem Latexteilchen austreten. Somit berechnet sich die Desorptionsgeschwindigkeit r_{des} für ein Latexteilchen mit n Radikalen nach:

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} n \quad (5-68)$$

Für ein desorbiertes Monomerradikal werden verschiedene Reaktionswege diskutiert. So kann es in der wässrigen Phase entweder eine Wachstumsreaktion mit gelöstem Monomer oder eine Abbruchreaktion mit einem anderen Radikal eingehen. Dabei besteht einerseits die Möglichkeit, ein zweites, ausgetretenes Radikal in einer sogenannten Homoterminierung zu deaktivieren, andererseits kann das desorbierte Radikal mit einem aus dem Initiatorzerfall resultierenden Primär- bzw. Oligomer-radikal in einer Heteroterminierung abbrechen. Als weitere Alternative ist der erneute Eintritt des Monomerradikals in ein Latexteilchen möglich, bevor es in der wässrigen Phase zu einer der zuvor beschriebenen Reaktionen kommt. In vielen Modellen zur Beschreibung des Radikalaustritts wird angenommen, daß ausschließlich Monomer-radikale zu einem Wiedereintritt befähigt sind, nicht aber deren Wachstumsprodukte.

Die Ein- und Austrittsvorgänge der Radikale stellen folglich keine separat zu behandelnden Prozesse dar, sondern sind über eine komplexe Wasserphasenkinetik eng miteinander verknüpft.

5.6.1.2. Modellansätze zur Radikalbilanzierung

Radikalpopulation

Für die Modellierung der Kinetik des Teilchenwachstums ist gemäß der Gleichung 5-63 die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der mittleren Radikalzahl \bar{n} wesentlich. Dazu formulieren Smith und Ewart^[77] unter der Voraussetzung eines monodispersen Latex sowie einer konstant bleibenden Teilchenzahl eine Radikal-populationsbilanz, deren Ableitung anhand von Abbildung 5-9 veranschaulicht werden soll.

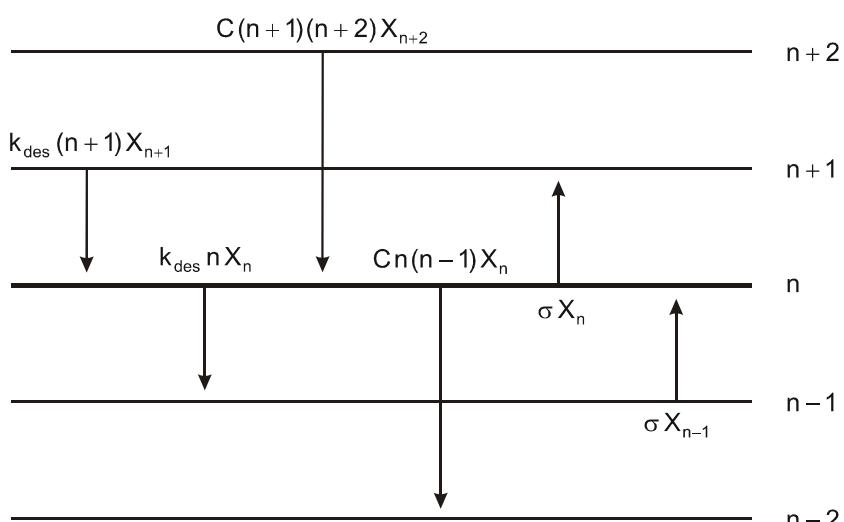


Abbildung 5-9: Schema der Radikalübergänge zur Ableitung der Populationsbilanz

In diesem Schema sind die Einflüsse des Radikaleintritts, des Austritts und des Abbruchs auf die Anzahl der Latexteilchen mit n Radikalen dargestellt. So verwandelt der Eintrittsprozeß ein Latexteilchen, welches n freie Radikale enthält, in ein Teilchen mit $(n+1)$ Radikalen. Der Austritt aus einem Latexteilchen mit $(n+1)$ Radikalen erzeugt

einen Partikel mit n Radikalen. Aus dem bimolekularen Abbruch innerhalb eines Latexteilchens mit (n+2) Radikalen resultiert eine Reduzierung der Radikalzahl um zwei. Auf dieser Grundlage ergibt sich die Smith-Ewart-Gleichung, welche die Zeitentwicklung des Anteils X_n an Latexteilchen mit n Radikalen beschreibt:

$$\frac{dX_n}{dt} = \sigma [X_{n-1} - X_n] + k_{des} [(n+1)X_{n+1} - nX_n] + C[(n+2)(n+1)X_{n+2} - n(n-1)X_n] \quad (5-69)$$

Hinten dieser Rekursionsformel verbirgt sich ein unendlicher Satz von gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung. Viele Autoren haben Näherungslösungen für die Populationsbilanz abgeleitet, die meist auf der Quasistationaritätsapproximation basieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Annahme einer Quasistationarität besonders bei der Kombination von geringen Radikalbildungsgeschwindigkeiten, großen Latexteilchen und niedrigen Abbruchgeschwindigkeiten verfehlt sein kann, da unter diesen Bedingungen bereits zu Beginn einer Saatpolymerisation relativ viel Zeit verstreicht, bis die „Speicherkapazität“ der Latexteilchen für Radikale tatsächlich erreicht ist.

Smith und Ewart^[77] diskutieren unter der Voraussetzung eines quasistationären Zustands für drei Grenzfälle die Lösung der Radikalpopulationsbilanz:

Fall 1: Eine mittlere Radikalzahl von $\bar{n} \ll 0.5$ liegt vor, wenn die Geschwindigkeit des Radikalaustritts viel größer ist als die Geschwindigkeit des Radikaleintritts.

Fall 2: Eine mittlere Radikalzahl von $\bar{n} \approx 0.5$ stellt sich ein, falls die Geschwindigkeit des Radikalabbruchs die des Eintritts deutlich überschreitet und gleichzeitig die Radikalaustrittsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein ist. Daraus resultiert, daß die Hälfte der Latexteilchen ein polymerisierendes Radikal, die andere Hälfte hingegen keines besitzt.

Fall 3: Eine mittlere Radikalzahl von $\bar{n} \gg 0.5$ beschreibt den Fall, daß die Geschwindigkeit des Radikaleintritts sehr viel größer ist als die des Radikalabbruchs, während die Desorptionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Unter diesen Bedingungen nähert sich die Kinetik derjenigen einer Massepolymerisation an.

Der Einfluß der desorbierten Radikale auf die Eintrittsgeschwindigkeit kann auf der Grundlage von Gleichung 5-67 in die Populationsbilanz einbezogen werden. Damit berechnet sich der durch σ repräsentierte Radikalstrom pro Latexteilchen als die Summe aus den pro Zeiteinheit eintretenden Oligomerradikalen und den austretenden Radikalen, korrigiert durch den Fate-Parameter γ .

Eine allgemeine analytische Lösung der Radikalpopulationsbilanz für den Fall eines Fate-Parameters von $\gamma = 0$ ist erstmalig von Stockmayer^[103] vorgestellt und von O'Toole^[104] geringfügig korrigiert worden. Mit den Substitutionen $h^2 = 8\sigma/C$ und $v = k_{des}/C$ sowie unter der Einführung der modifizierten Bessel-Funktion erster Art I_n der Ordnung n lauten die quasistationären Lösungen:

$$\bar{n}_{ss} = \frac{h}{4} \frac{I_{-v}(h)}{I_{1-v}(h)} \quad \text{für } v \leq 1 \quad (5-70)$$

$$\bar{n}_{ss} = -\frac{v-1}{2} + \frac{h}{4} \frac{I_{v-2}(h)}{I_{v-1}(h)} \quad \text{für } v \geq 1 \quad (5-71)$$

Die praktische Anwendung dieser Lösungsfunktionen zur Berechnung von statio-nären mittleren Radikalzahlen erweist sich aufgrund des Einbeugs der Bessel-Funktion als aufwendig. So ist in der Folgezeit nach effizienteren Verfahren gesucht worden, weil es entscheidend von der Geschwindigkeit der Lösung der Radikal-population abhängt, ob anspruchsvolle Probleme mit sinnvollem Aufwand ange-gangen werden können.

Numerische Lösungsverfahren

Numerische Lösungen der Radikalpopulationsbilanz sind für Systeme möglich, die eine hohe Abbruchgeschwindigkeit in den Latexteilchen aufweisen. In diesem Fall lässt sich das unendlich große Differentialgleichungssystem 5-69 auf ein endliches reduzieren, weil von einer maximalen Zahl an Radikalen pro Partikel n_{max} ausgegangen werden kann. Zudem wird angenommen, daß der Eintritt eines weiteren Radikals in ein Latexteilchen mit der Radikalzahl n_{max} augenblicklich zu einem Abbruch und damit zu der Entstehung eines Teilchens mit der Radikalzahl ($n_{max}-1$) führt. Damit ergibt sich aus der Smith-Ewart-Formel der folgende endliche Satz an Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dX_n}{dt} &= \sigma X_{n-1} - [\sigma + n k_{des} + n(n-1)C] X_n + (n+1) k_{des} X_{n+1} \\ &\quad + C(n+2)(n+1) X_{n+2} \end{aligned} \quad (5-72)$$

$$\begin{aligned} \frac{dX_{n_{max}-1}}{dt} &= \sigma X_{n_{max}-2} - [\sigma + (n_{max}-1) k_{des} + (n_{max}-1)(n_{max}-2)C] X_{n_{max}-1} \\ &\quad + n_{max} k_{des} X_{n_{max}} + \sigma X_{n_{max}} \end{aligned} \quad (5-71)$$

$$\frac{dX_{n_{max}}}{dt} = \sigma X_{n_{max}-1} - [\sigma + n_{max} k_{des} + n_{max} (n_{max}-1)C] X_{n_{max}} \quad (5-74)$$

Schon für kleine maximale Radikalzahlen ist die Lösung dieses steifen, gekoppelten Differentialgleichungssystems sehr aufwendig. Ein von Ballard et al.^[105] vor-geschlagenes und von Weickert^[106] für die Anwendung auf Systeme mit größeren maximalen Radikalzahlen modifiziertes Verfahren ermöglicht eine numerisch effi-zientere Ermittlung der gesamten Population. Dabei wird für jede der Differential-gleichungen eine Quasistationarität angenommen und über eine Iteration der mitt-leren Radikalzahl die Population berechnet.

Analytische Methoden

Wenn die Kenntnis der gesamten Radikalpopulation nicht erforderlich ist, bietet sich das von Brooks und Li^[107] vorgeschlagene Verfahren an. Im Gegensatz zu den meisten anderen analytischen Näherungslösungen^[108,109] sind die von diesen Autoren abgeleiteten Lösungsgleichungen ohne Einschränkungen gültig. Nach der Methode von Brooks und Li lassen sich die mittleren Radikalzahlen mit geringem Rechenaufwand sowohl instationär als auch stationär berechnen.

Die Autoren zeigen, daß ein expliziter Ausdruck für die Zeitentwicklung der mittleren Radikalzahl abgeleitet werden kann, wenn die Varianz der Populationsverteilung bekannt ist. Zur Bestimmung der Varianz approximieren Brooks und Li die Radikalverteilung durch eine Binomialverteilung mit einem anpaßbaren Parameter, der die wahrscheinlich maximale Anzahl von Radikalen in einem Latexteilchen beschreibt. Damit gilt für die Zeitentwicklung der mittleren Radikalzahl:

$$\frac{dn}{dt} = \sigma - k_{des} \bar{n} - f C \bar{n}^2 \quad (5-75)$$

Der Einfluß der maximalen Radikalzahl wird durch den Parameter f erfaßt, welcher nach einer semiempirischen Ableitung auf die folgende Weise von den Geschwindigkeitskoeffizienten für den Eintritt, den Austritt und den Abbruch abhängt:

$$f = \frac{2(2\sigma + k_{des})}{2\sigma + k_{des} + C} \quad (5-76)$$

Mit der Anfangsbedingung $\bar{n}(0) = 0$ und der Substitution $q = (k_{des}^2 + 4\sigma f C)^{0.5}$ ergibt sich die folgende Lösung für die Differentialgleichung 5-75:

$$\bar{n}(t) = \frac{2\sigma(1 - \exp(-qt))}{(k_{des} + q) - (k_{des} - q)\exp(-qt)} \quad (5-77)$$

Brooks und Li haben die nach ihrem Verfahren berechneten mittleren Radikalzahlen für verschiedene Parametersätze von σ , k_{des} und C mit den Ergebnissen anderer Autoren, insbesondere mit denen von Stockmayer und O'Toole, verglichen^[107]. Die weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse beweist, daß die Zeitentwicklung der mittleren Radikalzahl in korrekter Weise beschrieben wird. In einer weiteren Veröffentlichung belegen Brooks und Li^[110] die Eignung ihrer Methode für die Modellierung der Saat-Emulsionspolymerisation im Semi-Batch-Betrieb.

Nach einem Vorschlag von Weickert^[106] kann das Verfahren von Brooks und Li dahingehend modifiziert werden, daß auch eine Berücksichtigung radikalischer Nebenreaktionen in der wässrigen Phase erfolgt. Dazu wird für den Eintrittskoeffizienten die Gültigkeit der Gleichung 5-67 postuliert. Auf der Basis der Gleichungen 5-76 und 5-77 gelingt die Berechnung der mittleren Radikalzahl über eine schnell konvergierende Iteration.

5.6.1.3. Modellierung des Radikaleintritts

Zur Beschreibung des Radikaleintritts sind verschiedene Theorien entwickelt worden. So postuliert Gardon^[111], daß der Eintrittskoeffizient durch die Kollisionsgeschwindigkeit eines Oligomers mit einem Latexteilchen bestimmt wird und begründet damit die **Kollisionstheorie**. Da die Größe der eintretenden Radikale im Verhältnis zu der Dimension der Latexteilchen vernachlässigbar ist, erhält er für die Geschwindigkeitskonstante des Eintritts den folgenden Ausdruck:

$$k_e = (8\pi k_B T/m)^{0.5} N_A r_{LT}^2 \quad (5-78)$$

Hierin beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante, während m die Masse des eintretenden Radikals und r_{LT} den Radius des Latexteilchens charakterisiert. Die Kollisionstheorie sagt somit eine Proportionalität zwischen der Eintrittsgeschwindigkeit und der Oberfläche des Partikels voraus. In vielen Fällen liefert dieser einfache Ansatz Eintrittskoeffizienten, die um mehrere Zehnerpotenzen über den experimentell bestimmten Werten liegen^[100].

In der **Diffusionstheorie**^[112] wird die Diffusion der freien Radikale zur Partikeloberfläche als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen. Wiederum unter der Annahme, daß das eintretende Radikal viel kleiner ist als das Latexteilchen, wird mit den Gleichungen von Stokes-Einstein und Smoluchowski der folgende Ansatz erhalten:

$$k_e = 2 k_B T N_A r_{LT} / (3\eta r_O) \quad (5-79)$$

In dieser Gleichung stellt η die Viskosität der wässrigen Phase und r_O den Radius des eintretenden Oligomerradikals dar. Die Diffusionstheorie nimmt somit eine Proportionalität zwischen der Eintrittsgeschwindigkeit und dem Partikelradius an. Jedoch weisen die nach dieser Theorie berechneten Eintrittskoeffizienten ebenfalls Abweichungen von den experimentellen Werten auf, die durch die Annahme einer zusätzlichen AktivierungsbARRIERE für das eintretende Radikal bei Erreichen der Partikeloberfläche beseitigt werden können. So wird postuliert, daß das Radikal erst ein Emulgatormolekül verdrängen muß, bevor es in das Innere des Latexteilchens gelangen kann^[113]. Damit ist die Eintrittsgeschwindigkeit theoretisch von dem Emulgatorbedeckungsgrad abhängig, was aber den experimentellen Beobachtungen widerspricht^[114].

Die **koagulative Eintrittstheorie**^[115] beruht auf der Annahme, daß die der koagulativen Nukleierung zugrunde gelegten Mechanismen ebenso zu der Beschreibung des Radikaleintritts herangezogen werden können. Damit besteht die eintretende Spezies aus einem Primärteilchen, welches durch eine homogene Nukleierung in der wässrigen Phase erzeugt wird. Prinzipiell existiert kein Unterschied zwischen dem Mechanismus der Teilchenbildung in dem Intervall I und dem des Eintritts in den Intervallen I bis III. Innerhalb der Teilchenbildungsphase führt die Koagulation von

Primärpartikeln untereinander zu der Bildung stabiler Latexteilchen, während in den nachfolgenden Intervallen vorrangig Primärpartikel mit bereits vorhandenen Latexteilchen koagulieren. Auf der Grundlage der DLVO-Theorie^[116] berechnet sich die Koagulationsgeschwindigkeit von einem Primär- und einem Latexteilchen und damit gleichbedeutend die Eintrittskonstante nach der Gleichung 5-80.

$$k_e = \frac{k_B T N_A (r_{LT} + r_{PT})^2}{3 \eta W r_{LT} r_{PT}} \quad (5-80)$$

Hierin beinhaltet r_{PT} den Radius des Primärpartikels, und W entspricht dem Stabilitätsverhältnis für die Wechselwirkung des betrachteten Partikelpaars. Diese Gleichung sagt näherungsweise eine Proportionalität zwischen dem Latexteilchenradius und der Eintrittsgeschwindigkeit voraus. Die nach der koagulativen Theorie berechneten Eintrittskoeffizienten liegen etwa in der experimentell bestimmten Größenordnung. Jedoch steht dieses Modell mit der Beobachtung im Widerspruch, daß die experimentellen Eintrittskoeffizienten weder eine signifikante Abhängigkeit von der Oberflächenladungsdichte der Latexteilchen noch von der Ionenstärke zeigen^[114].

Eine weitere Theorie, welche gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Befunden zeigt und aufgrund dieser Tatsache auch für die Modellrechnungen in dieser Arbeit Verwendung findet, wird von Maxwell et al.^[117] vorgestellt. Ihrer Modellvorstellung zufolge besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Eintrittsprozesses in dem Wachstum der Radikale in der Wasserphase bis zu einer kritischen Länge z . Es wird angenommen, daß der irreversible Eintritt für Radikale mit einer Länge kleiner als z vernachlässigbar ist, während die Oligomerradikale mit dem Polymerisationsgrad z spontan und irreversibel von den Latexteilchen absorbiert werden. Hingegen verläuft die Diffusion der Radikale zu den Latexteilchen so schnell, daß sie nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Ableitung der Modellgleichungen erfordert eine nähere Betrachtung der Wasserphasenkinetik, wobei der Einfluß der desorbierten Radikale von den Autoren allerdings vernachlässigt wird. Damit gründet dieses Eintrittsmodell auf dem folgenden Reaktionsschema:

Initiatorzerfall	I_{aq}	\longrightarrow	$2 \cdot I_{aq}^\bullet$	$r_{d,aq} = 2 k_{d,aq} I_{aq}$
Initiierung	$I_{aq}^\bullet + M_{aq}$	\longrightarrow	$O_{1,aq}^\bullet$	$r_{i,aq} = k_{i,aq} I_{aq}^\bullet M_{aq}$
Wachstum	$O_{n,aq}^\bullet + M_{aq}$	\longrightarrow	$O_{n+1,aq}^\bullet$	$r_{p,aq} = k_{p,aq} O_{n,aq}^\bullet M_{aq}$
Abbruch ($n < z$)	$O_{n,aq}^\bullet + T_{aq}^\bullet$	\longrightarrow	IP_{aq}	$r_{t,aq} = k_{t,aq} O_{n,aq}^\bullet T_{aq}^\bullet$
Eintritt	$O_{z,aq}^\bullet$	\longrightarrow	O_z^\bullet	$r_e = k_e O_{z,aq}^\bullet N_C / N_A$

Tabelle 5-4: Reaktionsmechanismus und Kinetik der Elementarreaktionen für die Wasserphase

Aufbauend auf diesem Mechanismus lassen sich die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen herleiten:

$$\frac{dI_{aq}^{\bullet}}{dt} = 2k_{d,aq} I_{aq} - k_{i,aq} M_{aq} I_{aq}^{\bullet} - k_{t,aq} I_{aq}^{\bullet} T_{aq}^{\bullet} \quad (5-81)$$

$$\frac{dO_{1,aq}^{\bullet}}{dt} = k_{i,aq} M_{aq} I_{aq}^{\bullet} - k_{p,aq} M_{aq} O_{1,aq}^{\bullet} - k_{t,aq} O_{1,aq}^{\bullet} T_{aq}^{\bullet} \quad (5-82)$$

$$\frac{dO_{n,aq}^{\bullet}}{dt} = k_{p,aq} M_{aq} O_{n-1,aq}^{\bullet} - k_{p,aq} M_{aq} O_{n,aq}^{\bullet} \quad \text{für } n = 2, \dots, z-1 \\ - k_{t,aq} O_{n,aq}^{\bullet} T_{aq}^{\bullet} \quad (5-83)$$

$$\frac{dO_{z,aq}^{\bullet}}{dt} = k_{p,aq} M_{aq} O_{z-1,aq}^{\bullet} - k_e O_{z,aq}^{\bullet} \frac{N_C}{N_A} \quad (5-84)$$

Die Partikelkonzentration N_C berechnet sich als Quotient aus der Latexteilchenzahl N und dem Wasservolumen V_W . Die gesamte Radikalkonzentration in der wässrigen Phase ist durch

$$T_{aq}^{\bullet} = I_{aq}^{\bullet} + \sum_{n=1}^{z-1} O_{n,aq}^{\bullet} \quad (5-85)$$

gegeben. Eine Vereinfachung des Differentialgleichungssystems gelingt, indem für die Gleichungen 5-81 bis 5-84 die Quasistationaritätsannahme getroffen wird. Dies geschieht unter der Berücksichtigung, daß die Geschwindigkeitskonstante für den ersten Wachstumsschritt die der nachfolgenden Wachstumsprozesse um Größenordnungen übersteigt. Damit kann der Initiierungsterm $k_{i,aq} M_{aq} I_{aq}^{\bullet}$ in der Gleichung 5-82 durch die quasistationäre Form der Gleichung 5-81, in welcher der Abbruchterm vernachlässigt wird, substituiert werden. Auf diese Weise lassen sich die Gleichungen 5-86 und 5-87 zur Beschreibung der Oligomerradikalkonzentrationen ableiten, während für den Eintrittskoeffizienten σ die Gleichung 5-88 erhalten wird. Die gesamte Radikalkonzentration kann angenähert nach dem Ausdruck 5-89 berechnet werden.

$$O_{1,aq}^{\bullet} = \frac{2k_{d,aq} I_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \quad (5-86)$$

$$O_{n,aq}^{\bullet} = \frac{k_{p,aq} M_{aq} O_{n-1,aq}^{\bullet}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \quad \text{für } n = 2, \dots, z-1 \quad (5-87)$$

$$\sigma = k_e O_{z,aq}^{\bullet} = k_{p,aq} M_{aq} O_{z-1,aq}^{\bullet} \left(\frac{N_A}{N_C} \right) \quad (5-88)$$

$$T_{aq}^{\bullet} = \sum_{n=1}^{z-1} O_{n,aq}^{\bullet} \quad (5-89)$$

Die Lösung des Gleichungssystems 5-86 bis 5-89 ist nur durch eine Iteration möglich. Dazu kann mit der Anfangsbedingung $T_{aq}^{\bullet} = 0$ gestartet und so lange iteriert werden, bis der neu berechnete Eintrittskoeffizient mit dem vorherigen nahezu übereinstimmt. Zu einer weiteren Vereinfachung der Berechnung lässt sich ein angenäherter analytischer Ausdruck ableiten. Dies geschieht unter der Vernachlässigung des durch den Eintrittsprozeß verursachten Radikalverlustes, so daß die Radikalkonzentration für den quasistationären Fall nach

$$T_{aq}^{\bullet} = \sqrt{\frac{2 k_{d,aq} I_{aq}}{k_{t,aq}}} \quad (5-90)$$

berechnet werden kann. Weitere, im Anhang 9.4. dargelegte Umformungen der Gleichungen 5-86 bis 5-88 führen zu dem folgenden Ausdruck^[118]:

$$\sigma = \frac{2 k_{d,aq} I_{aq} N_A}{N_C} \left[\frac{k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}}{k_{p,aq} M_{aq}} + 1 \right]^{1-z} \quad (5-91)$$

Darin charakterisiert der erste Faktor die pro Zeiteinheit durch den Initiatorzerfall gebildete Anzahl an Primärradikalen bezüglich eines Latexteilchens, so daß der zweite als Radikalausbeutefaktor f angesehen werden kann:

$$f = \left[\frac{\sqrt{2 k_{d,aq} I_{aq} k_{t,aq}}}{k_{p,aq} M_{aq}} + 1 \right]^{1-z} \quad (5-92)$$

Die Initiatoreffizienz wird ausschließlich durch die Kinetik in der wässrigen Phase festgelegt und berücksichtigt das Ausmaß des Radikalverlustes durch die gegenseitige Terminierung der aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale. Gemäß der Autoren weicht diese analytische Lösung für einen weiten Bereich maximal 10 % von der Lösung des Gleichungssystems 5-86 bis 5-89 ab. Das Modell von Maxwell et al. beruht auf einigen wesentlichen Vereinfachungen:

- Der Einfluß der desorbierten Radikale auf den Eintrittsprozeß wird vernachlässigt. Folglich bleibt einerseits die Verminderung der aus dem Initiatorzerfall resultierenden Primär- und Oligomerradikale durch die Heteroterminierung mit ausgetretenen Radikalen unberücksichtigt, und andererseits wird nur der Eintritt von Initiatorradikalen erfaßt, deren Eintrittsgeschwindigkeit genaugenommen um den Beitrag der wiedereintretenden Monomerradikale erweitert werden muß.

- Der Eintrittsprozeß ist nur von den Gegebenheiten in der wässrigen Phase abhängig, ein eventueller Einfluß von Ereignissen in den Latexteilchen wird vernachlässigt.
- Die Abbruchkonstante $k_{t,aq}$ wird als unabhängig von dem Polymerisationsgrad der Oligomere betrachtet. Diese Annahme ist insbesondere für relativ wasserlösliche Monomere, deren kritischer Polymerisationsgrad z relativ große Werte annehmen kann, nicht korrekt.

In einer weiteren Arbeit von Maxwell et al.^[119] wird dieses Eintrittsmodell unter der Berücksichtigung des Effekts von mäßig wasserlöslichen Übertragungsreagenzien auf den Radikaleintritt modifiziert. Durch den Transfer der radikalischen Aktivität von den Initiatorradikalen auf die gelösten Überträgermoleküle entstehen radikalische Spezies, die ohne weitere Wachstumsreaktionen zu einem spontanen Eintritt in die Latexteilchen befähigt sind. Die Autoren quantifizieren die angenommene Beschleunigung der Eintrittsgeschwindigkeit und kommen zu dem Ergebnis, daß der Effekt für nahezu wasserunlösliche Monomere wie Styrol vernachlässigt werden kann, während er für Butadien aufgrund dessen höherer kritischer Kettenlänge z und der damit verbundenen hohen Abbruchwahrscheinlichkeit signifikant ist.

Casey et al.^[120] erweitern das Eintrittsmodell von Maxwell et al. durch den Einbezug des Effekts desorbierter Radikale auf den Eintrittsprozeß. Damit werden sowohl die Heteroterminierungen in der wässrigen Phase als auch die Möglichkeit des Wiedereintritts von Monomerradikalen berücksichtigt. Die Modellentwicklung der Autoren beschränkt sich vereinfachend auf das sogenannte „Null-Eins-System“, in dem der Eintritt eines Radikals in ein Latexteilchen, welches bereits ein wachsendes Radikal enthält, zu einem sofortigen Abbruch führt.

Kim und Lee^[121] greifen den Modellansatz von Maxwell et al. auf und führen eine instationäre Lösung der für die Spezies in der Wasserphase aufgestellten Differentialgleichungen durch. Weiterhin untersuchen sie den Einfluß von Ereignissen innerhalb der Latexteilchen – berücksichtigt werden die Diffusions- und Reaktionsprozesse der Radikale – auf die Eintrittsgeschwindigkeit. Dabei kommen sie zu dem Ergebnis, daß der durch die Gleichung 5-91 beschriebene, stationäre Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten σ unabhängig davon ist, ob der Einfluß der Ereignisse innerhalb der Latexteilchen auf die Eintrittsgeschwindigkeit berücksichtigt oder vernachlässigt wird.

5.6.1.4. Modellierung des Radikalaustritts

Der Radikalaustritt wird nach der Transfer-Diffusionstheorie^[81] als ein dreistufiger Prozeß betrachtet: (1) In dem ersten Schritt erfolgt im Inneren eines Latexteilchens ein Transfer der radikalischen Aktivität einer wachsenden Polymerkette auf ein Monomer- oder Kettenüberträgermolekül. (2) Dieses kleine, neu entstandene Radikal diffundiert dann zu der Oberfläche des Latexteilchens, um von dort in die wässrige Phase zu desorbieren. Beide Vorgänge müssen stattfinden, bevor die Wasserlöslichkeit des Radikals durch mögliche Wachstumsreaktionen abnimmt. (3) Anschließend diffundiert das desorbierte Radikal von der Partikeloberfläche fort.

Die Geschwindigkeit dieses primären Radikalaustrittsprozesses wird durch den langsamsten der beschriebenen Schritte festgelegt, allerdings ist die Modellierung des Austrittsmechanismus in seiner Gesamtheit unter der Berücksichtigung der Reaktionswege der desorbierten Radikale in der wässrigen Phase und der Möglichkeit ihres Wiedereintritts in ein beliebiges Latexteilchen sowie einer eventuellen nachfolgenden Redesorption weitaus komplizierter.

In den ersten Arbeiten von O'Toole^[104] bzw. von Friis und Nyhagen^[122] zur Beschreibung des Austrittsprozesses wird die Möglichkeit einer Reabsorption nicht erfaßt.

Nomura et al.^[123,124] ziehen in dem von ihnen vorgestellten Modell zwar eine Reabsorption von zuvor ausgetretenen Monomerradikalen in Betracht, jedoch wird der Fall einer sich anschließenden Redesorption außer acht gelassen. Zudem beschränken die Autoren ihre Betrachtungen auf ein „Null-Eins-System“. Durch eine zusätzliche Vernachlässigung der Wasserphasenkinetik ist das Modell für die Beschreibung von wasserlöslichen Monomeren wenig geeignet.

Für den Fall eines Diffusionsmechanismus ohne Widerstand in der Phasengrenzfläche leitet Nomura^[124] zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Diffusion eines Monomerradikals aus einem Latexteilchen K_0 die nachfolgende Gleichung ab:

$$K_0 = \frac{3D_w D_p}{m_d D_p + 2D_w r_{LT}^2} \quad (5-93)$$

Hierin charakterisieren D_w und D_p die Diffusionskoeffizienten eines Monomerradikals in der Wasserphase bzw. in den Latexteilchen, während m_d den Verteilungskoeffizienten der zu einem Austritt befähigten Spezies zwischen beiden Phasen darstellt, welcher näherungsweise als das Verhältnis von der Monomerkonzentration in der Latexphase zu der in der wässrigen Phase beschrieben werden kann. Insbesondere für relativ wasserunlösliche Monomere sowie im Fall kleiner Latexteilchen ist die Diffusion des Radikals in der Wasserphase geschwindigkeitsbestimmend, so daß die Gleichung 5-93 zu

$$K_{0w} = \frac{3D_w}{m_d r_{LT}^2} \quad (5-94)$$

vereinfacht werden kann. Für die Beschreibung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Desorption geben Nomura et al. die folgende Gleichung an:

$$k_{\text{des}} = k_{\text{tr}} M \frac{K_0}{K_0 n + k_p M} \quad (5-95)$$

Im Gegensatz zu Nomura et al. ziehen Asua et al.^[125] nicht nur die Möglichkeit einer Redesorption wiedereingetretener Radikale in Betracht, sondern erfassen ebenso den Einfluß der Wasserphasenkinetik auf den Austrittsprozeß. Zudem ist das von ihnen entwickelte Modell allgemeingültig und nicht auf eine maximale Zahl von einem Radikal pro Latexteilchen beschränkt. Diese Erweiterungen führen zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Grundzüge des Modells werden im folgenden kurz dargestellt.

Wie das Modell von Nomura et al. gründet das von Asua et al. auf der Annahme, daß die aus den Übertragungsreaktionen resultierenden Monomerradikale die einzige radikalische Spezies im System bilden, die zu einer Desorption in die Wasserphase und zu einem nachfolgenden Wiedereintritt in die Latexteilchen befähigt ist. Die Monomerradikale können dem Austrittsprozeß dadurch entzogen werden, daß sie Wachstums- bzw. Abbruchreaktionen innerhalb der Latexteilchen eingehen. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit P_n für die Desorption eines Monomerradikals aus einem Partikel, welches n Radikale enthält, durch den Ausdruck

$$P_n = \frac{K_0}{K_0 + k_p M + C(n-1)} \quad (5-96)$$

gegeben. Entsprechend können die desorbierten Monomerradikale durch Reaktionen in der wäßrigen Phase an einem Wiedereintritt gehindert werden. So erfaßt β gemäß der Gleichung 5-97 die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ausgetretenes Monomerradikal in der Wasserphase durch eine Wachstums- oder Abbruchreaktion verlorengeht.

$$\beta = \frac{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^\bullet}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^\bullet + k_a N_C / N_A} \quad (5-97)$$

Der hierin enthaltene Absorptionsgeschwindigkeitskoeffizient der Monomerradike k_a läßt sich auf der Grundlage der Smoluchowski-Gleichung folgendermaßen beschreiben^[126]:

$$k_a = 4\pi D_w r_{LT} N_A \left(1 + \frac{2D_w}{m_d D_p} \right)^{-1} \quad (5-98)$$

Aufbauend auf diesen Betrachtungen berechnet sich die gesamte Austrittsgeschwindigkeit als die Summe aus der Geschwindigkeit der Desorption von primär durch die Übertragungsreaktion gebildeten Monomerradikalen und der Geschwindigkeit der Redesorption von zuvor wiedereingetretenen Monomerradikalen. Damit ergibt sich für die Desorptionsgeschwindigkeit der Monomerradikale $R_{des,n}$ aus allen Latexteilchen, die genau n Radikale enthalten, die folgende Gleichung:

$$R_{des,n} = k_{des} n N_{C,n} = k_{tr} M n P_n N_{C,n} + k_{des} \bar{n} (1-\beta) P_{n+1} N_{C,n} \quad (5-99)$$

Hierin beschreibt $N_{C,n}$ die auf das Wasservolumen bezogene Zahl an Latexteilchen mit n Radikalen. Weiterhin gibt der Faktor $(1-\beta)$ die Wahrscheinlichkeit für einen Wiedereintritt der pro Zeiteinheit aus einem Partikel austretenden Radikale $k_{des} \bar{n}$ wieder, während P_{n+1} die Wahrscheinlichkeit für eine Redesorption erfaßt. Entsprechend dieses Modells kann jedes einzelne Monomerradikal eine Folge von Aus- und Eintrittsprozessen durchlaufen, bis es diesem Zyklus durch eine Reaktion in der Wasserphase oder in den Latexteilchen entzogen wird. Eine Summation der Gleichung 5-99 über alle Radikalzahlen n und die anschließende Auflösung nach dem Austrittsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{des} führt zu:

$$k_{des} = k_{tr} M \frac{\left(\sum_{n=0}^{\infty} n P_n N_{C,n} / N_C \right)}{\bar{n} \left[1 - (1-\beta) \sum_{n=0}^{\infty} P_{n+1} N_{C,n} / N_C \right]} \quad (5-100)$$

Um anstelle dieser allgemeingültigen Gleichung einen leichter handhabbaren Ausdruck zu erhalten, haben Asua et al. zwei Vereinfachungen eingeführt. Diese beruhen auf der Annahme, daß Systeme, in denen die Desorption einen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik ausübt, durch geringe mittlere Radikalzahlen gekennzeichnet sind. Dann lassen sich einerseits die Summen über alle Radikalzahlen näherungsweise nach dem m -ten Term abbrechen, andererseits können die Wahrscheinlichkeiten P_n für sämtliche verbliebenen m Radikalzahlen als konstant betrachtet und infolgedessen durch P_1 substituiert werden:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n P_n N_{C,n} \approx \sum_{n=0}^m n P_n N_{C,n} \approx P_1 \bar{n} N_C \quad (5-101)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_{n+1} N_{C,n} \approx \sum_{n=0}^m P_{n+1} N_{C,n} \approx P_1 N_C \quad (5-102)$$

Durch die Einführung dieser Vereinfachungen in die Gleichung 5-100 ergibt sich:

$$k_{des} = k_{tr} M \frac{P_1}{1 - (1-\beta) P_1} \quad (5-103)$$

Aus der anschließenden Substitution von P_1 durch die Gleichung 5-96 resultiert der folgende Ausdruck zur Beschreibung des Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizienten:

$$k_{\text{des}} = k_{\text{tr}} M \frac{K_0}{\beta K_0 + k_p M} \quad (5-104)$$

Die Gleichungen von Nomura et al. und Asua et al. stimmen nur für den Grenzfall überein, daß der Koeffizient der Monomerradikaldiffusion K_0 deutlich kleiner ist als der Wachstumsterm $k_p M$. Dies trifft insbesondere auf große Latexteilchen und wasserunlösliche Monomere zu.

5.6.1.5. Kombination von Ein- und Austrittsmodell

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den aus dem Initiatorzerfall hervorgehenden Radikalen und den desorbierten Monomerradikalen ist eine Trennung von Ein- und Austrittsmodell genaugenommen nicht möglich. Deshalb haben Kim und Lee^[126] die Modelle von Maxwell et al. und Asua et al. miteinander gekoppelt, wobei ihre Betrachtungen vereinfachend nur für ein „Null-Eins-System“ gelten. Weil aber diese Einschränkung für die Modellierung in der vorliegenden Arbeit weitgehend unzulässig ist, wird eine allgemeingültige Verknüpfung der Modellansätze für den Ein- und Austritt durchgeführt. Die Kombination beruht auf einer Summierung aller in der Wasserphase befindlichen Radikalkonzentrationen zu der Gesamtradikalkonzentration T_{aq}^{\bullet} , deren Absolutwert über die Kinetik der Abbruchreaktionen in beide Modelle einfließt:

$$T_{\text{aq}}^{\bullet} = I_{\text{aq}}^{\bullet} + \sum_{n=1}^{z-1} O_{n,\text{aq}}^{\bullet} + \sum_{n=1}^{\infty} M_{n,\text{aq}}^{\bullet} \quad (5-105)$$

Entsprechend dieses Ansatzes lässt sich für die Gesamtradikalkonzentration die folgende Massenbilanz aufstellen:

$$\frac{dT_{\text{aq}}^{\bullet}}{dt} = 2 k_{d,\text{aq}} I_{\text{aq}} - k_{t,\text{aq}} T_{\text{aq}}^{\bullet} - (\sigma_{\text{pe}} + \sigma_{\text{re}}) \frac{N_C}{N_A} + k_{\text{des}} \bar{n} \frac{N_C}{N_A} \quad (5-106)$$

Hierin stellt σ_{pe} den Koeffizienten für den primären Eintritt der aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale dar, welcher gemäß der Gleichung 5-91 berechnet werden kann. Der Koeffizient σ_{re} erfaßt den Wiedereintritt von Monomerradikalen und lässt sich nach

$$\sigma_{\text{re}} = k_{\text{des}} \bar{n} (1 - \beta) \quad (5-107)$$

beschreiben. Durch die Addition von σ_{pe} und σ_{re} wird der effektive Eintrittskoeffizient σ_{eff} erhalten, der in die Berechnung der mittleren Radikalzahl einfließt. Auf diese Weise werden die wiedereingetretenen Monomerradikale über die mittlere Radikalzahl bilanziert und stehen so einer möglichen Redesorption zur Verfügung. Damit braucht der Strom wiederaustretender Radikale nicht wie im Modellansatz von

Asua et al. separat berücksichtigt werden, so daß sich der Austrittskoeffizient k_{des} nach der vereinfachten Gleichung 5-108 berechnet.

$$k_{des} = k_{tr} M \frac{K_0}{K_0 + k_p M} \quad (5-108)$$

Ausgehend von der Massenbilanz 5-106 kann auf der Grundlage der Quasistationaritätsannahme für die Gesamtradikalkonzentration in der wäßrigen Phase die folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$T_{aq}^{\bullet} = \left[\frac{1}{k_{t,aq}} \left(2k_{d,aq} I_{aq} - \sigma_{pe} \frac{N_C}{N_A} + k_{des} \bar{n} \beta \frac{N_C}{N_A} \right) \right]^{0.5} \quad (5-109)$$

In Kombination mit dieser Gleichung werden der Eintrittskoeffizient σ_{pe} nach der Gleichung 5-91 von Maxwell et al. sowie die Reaktionswahrscheinlichkeit der Monomerradikale in der Wasserphase β auf Grundlage der Gleichungen 5-97 und 5-98 iterativ berechnet. Die Iteration beginnt mit einem Schätzwert für die Radikalkonzentration gemäß dem nachstehenden Ausdruck:

$$T_{aq}^{\bullet} = \sqrt{\frac{2k_{d,aq} I_{aq}}{k_{t,aq}}} \quad (5-110)$$

5.6.1.6. Berechnung der mittleren Molmassen

Die Molmassenverteilung stellt eines der grundlegendsten Merkmale eines jeden polymeren Materials dar. Sie legt nicht nur maßgeblich die Anwendungseigenschaften eines Produktes fest, sondern spiegelt ebenso die Mechanismen und das Zeitverhalten des Polymerisationsprozesses wider. Deshalb ist die Aufstellung theoretischer Modelle zur Berechnung und Vorhersage von Molmassenverteilungen notwendig und wünschenswert, aber aufgrund der heterogenen Struktur des Systems, kombiniert mit dem Kompartimentierungseffekt der Radikale, extrem komplex und deshalb problematisch. Genaugenommen erfordert die korrekte Beschreibung der Molmassenverteilung sogar eine simultane Modellierung der Teilchengrößenverteilung, weil beide Verteilungen über die teilchengrößenabhängige Kinetik bzw. über den Einfluß der Molmassen auf das Quellungsverhalten miteinander verknüpft sind. Die Berechnung der Molmassenverteilung in einem kompartimentierten System ist von mehreren Arbeitsgruppen, wie beispielsweise Katz et al.^[127], Min und Ray^[128] oder Lichti et al.^[129], beschrieben worden, jedoch kommen die vorgestellten Modelle nicht ohne Vereinfachungen und Einschränkungen aus. In der Regel beruhen diese Modellansätze auf einer Entkopplung der Simulation von Molmassen- und Teilchengrößenverteilung.

Aufgrund der erwähnten Problematik beschränkt sich die deterministische Simulation in dieser Arbeit auf die Berechnung der mittleren Molmassen für ein monodis-

peres System mit Hilfe der Momentenmethode. Dazu werden ausgehend von den Geschwindigkeitsgleichungen unter der Vernachlässigung des Disproportionierungsabbruchs die für die Emulsionspolymerisation gültigen Momentengleichungen abgeleitet. Dabei ist zu beachten, daß die Abbruchreaktion aufgrund der räumlichen Trennung der Radikale nicht analog zur Suspensionspolymerisation beschrieben werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, wird für die Radikale eine Quasi-stationarität angenommen. Die auf diese Weise abgeleiteten Momentengleichungen stimmen mit den von Dietrich^[130] angegebenen Gleichungen überein.

Bei der Emulsionspolymerisation ist es von Vorteil, die Momente volumenunabhängig zu definieren, so daß sie die Einheit der Stoffmenge besitzen. Dadurch wird der Einbau eines Volumenänderungsterms in die Momentengleichungen vermieden. Im folgenden sollen die volumenunabhängigen Momente der Radikale als $\lambda_{E,i}$ und die der toten Polymere als $\mu_{E,i}$ bezeichnet werden.

Für die Stoffmengenänderungen der Radikale, bezogen auf das Volumen der gesamten Latexphase V_L , ergibt sich unter der Vernachlässigung des Radikalaustritts:

$$\frac{1}{V_L} \frac{dn_{R_1^\bullet}}{dt} = k_e R_{1,aq}^\bullet \frac{N}{N_A V_L} - k_p M R_1^\bullet - k_{tr} M R_1^\bullet + k_{tr} M \lambda_{E,0} \frac{1}{V_L} - k_{t,c} R_1^\bullet \lambda_{E,0} \frac{1}{V_L} \quad (5-111)$$

$$\frac{1}{V_L} \frac{dn_{R_n^\bullet}}{dt} = k_e R_{n,aq}^\bullet \frac{N}{N_A V_L} + k_p M R_{n-1}^\bullet - k_p M R_n^\bullet - k_{tr} M R_n^\bullet - k_{t,c} R_n^\bullet \lambda_{E,0} \frac{1}{V_L} \quad (5-112)$$

Die Konzentrationsänderungen der toten Polymere lassen sich durch die Gleichungen 5-113 und 5-114 beschreiben.

$$\frac{1}{V_L} \frac{dn_{P_1}}{dt} = k_{tr} M R_1^\bullet \quad (5-113)$$

$$\frac{1}{V_L} \frac{dn_{P_n}}{dt} = k_{tr} M R_n^\bullet + 0.5 k_{t,c} \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^\bullet R_m^\bullet \quad (5-114)$$

Die explizite Aufstellung des Abbruchterms ist aufgrund der Kompartimentierung der Radikale nicht möglich, so daß diese Geschwindigkeitsgleichungen eher formalen Charakter besitzen. Für die Ableitungen der Momente nach der Zeit sind die folgenden Gleichungen gültig:

$$\frac{d\lambda_{E,i}}{dt} = \frac{dn_{R_i^\bullet}}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^i \frac{dn_{R_n^\bullet}}{dt} \quad (5-115)$$

$$\frac{d\mu_{E,i}}{dt} = \frac{dn_{P_1}}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^i \frac{dn_{P_n}}{dt} \quad (5-116)$$

Nach der Multiplikation der Gleichungen 5-111 und 5-112 mit dem Latexvolumen und der anschließenden Substitution in die Gleichung 5-115 ergibt sich für die Änderung des i-ten Momentes der Radikale:

$$\frac{d\lambda_{E,i}}{dt} = k_e \frac{N}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n^i R_{n,aq}^{\bullet} - k_p M \lambda_{E,i} + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^i R_n^{\bullet} V_L + k_{tr} M \lambda_{E,0} - k_{tr} M \lambda_{E,i} - k_{t,c} \lambda_{E,0} \lambda_{E,i} \frac{1}{V_L} \quad (5-117)$$

Durch eine analoge Verfahrensweise wird für die Änderung des i-ten Momentes der toten Polymere die Gleichung 5-118 erhalten.

$$\frac{d\mu_{E,i}}{dt} = k_{tr} M \lambda_{E,i} + 0.5 k_{t,c} \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} \lambda_{E,j} \lambda_{E,i-j} \frac{1}{V_L} \quad (5-118)$$

Aufgrund der Quasistationaritätsannahme für die Radikale kann die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion mit der des Radikaleintritts gleichgesetzt werden:

$$k_{t,c} \frac{\lambda_{E,0}}{V_L} = \sigma_{pe} \frac{N}{N_A} \frac{1}{\lambda_{E,0}} \quad (5-119)$$

Unter der Berücksichtigung von Gleichung 5-119 sowie folgender aufgrund der Unwahrscheinlichkeit des Auftretens längerkettiger Radikale in der Wasserphase zulässigen Näherung

$$k_e \sum_{n=1}^{\infty} n^i R_{n,aq}^{\bullet} \approx \sigma_{pe} \quad (5-120)$$

werden die folgenden Gleichungen zur Berechnung der nullten bis zweiten Momente für die Radikale und die toten Polymere abgeleitet:

$$\lambda_{E,0} = \bar{n} \frac{N}{N_A} \quad (5-121)$$

$$\lambda_{E,1} = \frac{\sigma_{pe} \frac{N}{N_A} + (k_p + k_{tr}) M \lambda_{E,0}}{k_{tr} M + \frac{\sigma_{pe}}{\lambda_{E,0}} \frac{N}{N_A}} \quad (5-122)$$

$$\lambda_{E,2} = \frac{\sigma_{pe} \frac{N}{N_A} + k_p M (2 \lambda_{E,1} + \lambda_{E,0}) + k_{tr} M \lambda_{E,0}}{k_{tr} M + \frac{\sigma_{pe}}{\lambda_{E,0}} \frac{N}{N_A}} \quad (5-123)$$

$$\frac{d\mu_{E,0}}{dt} = 0.5 \sigma_{pe} \frac{N}{N_A} + k_{tr} M \lambda_{E,0} \quad (5-124)$$

$$\frac{d\mu_{E,1}}{dt} = \sigma_{pe} \frac{N}{N_A} + (k_p + k_{tr}) M \lambda_{E,0} \quad (5-125)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{E,2}}{dt} &= \sigma_{pe} \frac{N}{N_A} + k_p M (2\lambda_{E,1} + \lambda_{E,0}) + k_{tr} M \lambda_{E,0} \\ &+ \frac{\lambda_{E,1} \sigma_{pe} \frac{N}{N_A} \left((k_p + k_{tr}) M + \frac{\sigma_{pe}}{\lambda_{E,0}} \frac{N}{N_A} \right)}{k_{tr} M \lambda_{E,0} + \sigma_{pe} \frac{N}{N_A}} \end{aligned} \quad (5-126)$$

5.6.1.7. Zeitentwicklung der Teilchengrößenverteilung

Bei der Emulsionspolymerisation hängen die kinetischen und thermodynamischen Prozesse in komplizierter Weise von der Größe der Latexteilchen ab. Durch die Analyse der mittleren Teilchengröße, der gesamten Teilchengrößenverteilung (PSD) sowie deren Zeitentwicklung können wichtige mechanistische Informationen für das Verständnis der Teilchenbildung und des -wachstums gewonnen werden. Insbesondere bietet sich die Methode der Stufenpolymerisation zur Untersuchung der Zeitentwicklung der Teilchengrößenverteilung an. Zudem liefert dieses Verfahren eine Reihe von definierten Latices, die als Ausgangssäaten zur Untersuchung des Konkurrenzwachstums eingesetzt werden können.

Für eine theoretische Betrachtung des Zeitverhaltens der Teilchengrößenverteilung muß aufgrund diverser Effekte eine Unterscheidung der Intervalle II und III vorgenommen werden. Zur Analyse des Intervalls II wird das Wachstum einer Mischung zweier monodisperser Latices betrachtet, wobei zu Beginn sämtliche thermodynamischen und kinetischen Einflüsse, die von der Teilchengröße abhängen, vernachlässigt werden.

Die großen Latexteilchen können bei dem Quellvorgang entsprechend ihres Volumens mehr Monomer aufnehmen als die kleinen Partikel. Da unter der Voraussetzung identischer Radikalzahlen in den großen Teilchen dennoch nicht mehr Monomer abreagiert als in den kleinen, ist die absolute Volumenänderungsgeschwindigkeit beider Teilchensorten gleich. Die Ableitung des Kugelvolumens nach dem Durchmesser

$$dV \sim D^2 \cdot dD \quad (5-127)$$

beweist, daß unter diesen hypothetischen Bedingungen die Radien der kleinen Teilchen schneller wachsen als die der großen. Durch thermodynamische bzw. kinetische Effekte kann dieser Aufholeffekt der kleinen Teilchen beschleunigt oder verzögert werden. So gilt für die Monomerstoffmenge in den kleinen Partikeln ($i = 1$) und für die in den großen ($i = 2$) die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dn_{M_i}}{dt} = -k_p M_i \bar{n}_i \frac{N_i}{N_A} \quad (5-128)$$

Gemäß dieser Gleichung können sich Geschwindigkeitsunterschiede durch Differenzen in den Monomerkonzentrationen M_i oder den mittleren Radikalzahlen \bar{n}_i ergeben.

Entsprechend der Gleichung 5-57 von Morton et al. liegt in den großen Latexteilchen eine höhere Monomerkonzentration vor, so daß die Thermodynamik des Quellungsgleichgewichts die Reaktionsgeschwindigkeit in den großen Partikeln erhöht.

Die mittleren Radikalzahlen werden durch das Zusammenspiel von Abbruch, Eintritt und Austritt bestimmt.

- Für die großen Latexteilchen ergibt sich eine Verzögerung der Abbruchreaktion, weil die Zeit bis zu dem Zusammentreffen zweier Radikale anwächst. Daraus resultiert eine Erhöhung der Radikalzahlen, die eine Vergrößerung der Polymerisationsgeschwindigkeit in den großen Partikeln zur Folge hat.
- Allerdings erfolgt die Polymerisation in den kleinen Teilchen gemäß der Theorie von Morton et al. bei höheren Umsätzen und damit größerer Viskosität.
- Je nach Modell ergibt sich eine unterschiedliche Abhängigkeit des Eintrittsgeschwindigkeitskoeffizienten von dem Latexteilchendurchmesser. Beispielsweise sagt die Kollisionstheorie eine Proportionalität des Eintrittskoeffizienten zu dem Quadrat des Teilchendurchmessers und die Diffusionstheorie eine Proportionalität zu dem Teilchendurchmesser voraus. Hingegen geht das Modell von Maxwell et al. von einer Unabhängigkeit des Eintrittskoeffizienten von der Latexteilchengröße aus.
- Für wasserunlösliche Monomere besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Austrittskoeffizienten und dem Quadrat des Partikeldurchmessers.

Somit erhöhen die Ein- und Austrittsprozesse die Radikalkonzentration und damit gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit in den großen Teilchen.

Zusätzlich aber wird die Austrittsgeschwindigkeit durch die teilchengrößeabhängige mittlere Radikalzahl beeinflußt. Weil der Eintrittsprozeß über die Kinetik in der wäßrigen Phase mit dem Austritt verbunden ist, hängt der Eintritt ebenso von der mittleren Radikalzahl ab.

Bei einer Vernachlässigung aller teilchengrößeabhängigen Effekte nähern sich die Durchmesser beider Teilchensorten mit maximaler Geschwindigkeit an. Unter realkinetischen Bedingungen überwiegen jedoch die beschleunigenden Effekte in den großen Latexteilchen, so daß die Volumenänderungsgeschwindigkeit der großen Partikel die der kleinen überschreitet, aber dennoch die Radien der letzteren schneller wachsen^[131]. Bei großen Differenzen zwischen den beiden Latexteilchendurchmessern sowie bei starker Ausprägung der die Kinetik in den großen Teilchen beschleunigenden Effekte kann ein Bereich eingestellt werden, in dem das Radianwachstum der großen Partikel das der kleinen überwiegt.

In dem Intervall III ist die Nichtexistenz einer separaten Monomerphase von wesentlicher Bedeutung. Unter der Voraussetzung eines idealkinetischen Zustands

reagiert in den großen und kleinen Latexteilchen pro Zeiteinheit dieselbe Stoffmenge an Monomer ab, die dadurch erzielten Konzentrationsänderungen sind aber unterschiedlich. Weil die kleinen Teilchen pro Zeiteinheit die größere Konzentrationsänderung erfahren, wird das Monomer in den kleinen Partikeln bis zum Konzentrationsausgleich auf Kosten der großen aufgefüllt. Sofern die Anzahl von großen und kleinen Teilchen übereinstimmt, wird unter idealkinetischen Bedingungen in beiden Spezies insgesamt die gleiche Menge an Monomer umgesetzt. Damit ist zu Reaktionsende das Volumen eines großen Teilchens geringer als sein Quellvolumen, das Volumen eines kleinen Partikels ist um den entsprechenden Wert angewachsen. Die zuvor geschilderten thermodynamischen und kinetischen Effekte, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in den großen Teilchen erhöhen, wirken diesem konzentrationsbedingten, kontinuierlichen Auffüllereffekt entgegen. So erfährt ein großes Latexteilchen unter realkinetischen Bedingungen den stärkeren Volumenzuwachs.

Die volumenabhängigen Einflüsse, über die ein Überblick gegeben wurde, sind zusätzlich durch eine stochastische Verbreiterung der Verteilungen überlagert^[132]. Diese Verbreiterung resultiert aus der Tatsache, daß wachsende Teilchen hinsichtlich ihrer Volumina diejenigen Partikel überholen, in denen die Reaktion gestoppt ist. Dieser Effekt ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner die mittleren Radikalzahlen sind.

5.6.1.8. Formulierung eines deterministischen Modellkonzepts

Die deterministische Modellentwicklung soll wiederum als Grundlage und Vergleichsmöglichkeit für die Aufstellung eines stochastischen Modells der Emulsionspolymerisation dienen. Zudem kann das deterministische Modell für eine zeitsparende Anpassung experimenteller Kinetikdaten eingesetzt werden. Es beruht auf einer Verknüpfung einiger der zuvor beschriebenen Teilmodelle und ist durch eine Reihe von Annahmen und Vereinfachungen gekennzeichnet:

- Alle Latexteilchen weisen zu jedem Reaktionszeitpunkt dieselbe Größe auf, so daß eine Erfassung der Teilchengrößenverteilung nicht möglich ist.
- Die deterministische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit gründet auf der Definition einer mittleren Radikalzahl, was mit dem Verlust der Individualität der Latexteilchen einhergeht. Damit besitzen sämtliche Partikel jederzeit sowohl dieselbe Radikalkonzentration als auch einen identischen Umsatz.
- Der durch die Übertragungsreaktion innerhalb der Latexteilchen verursachte Monomerverbrauch wird ebenso vernachlässigt wie der auf eine geringfügige Wasserlöslichkeit zurückzuführende Monomerverlust.
- Die Monomerkonzentration im Quellungsgleichgewicht wird als unabhängig von der Teilchengröße betrachtet.
- Für das Reaktionssystem im Latexteilcheninneren wird eine Homogenität vorausgesetzt. Die eventuellen Einflüsse eines Wall-Repulsion- oder Surface-Anchoring-Effekts bleiben damit unberücksichtigt.

- Weil die Umsatzabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für das Monomerradikal in der Latexphase D_p nicht bekannt ist, wird diese Variable als konstant betrachtet.
- Die der deterministischen Simulation zugrunde liegenden Teilmodelle, wie zum Beispiel das für den Radikaleintritt, sind schon mit wesentlichen Vereinfachungen behaftet.

Das in dieser Arbeit entwickelte deterministische Modell ist zur Simulation der Teilchenwachstums- sowie der Monomerarmungsphase verwendbar und basiert auf den im folgenden aufgelisteten Modellansätzen und Gleichungen:

- Die Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit erfolgt gemäß der allgemeinen Gleichung 5-63.
- Die in dieser Gleichung enthaltene mittlere Radikalzahl wird nach der Theorie von Brooks und Li^[107] über die Differentialgleichung 5-75 beschrieben.
- Die Erfassung des primären Radikaleintritts erfolgt auf der Grundlage des Modells von Maxwell et al.^[117]. Der Wiedereintritt wird durch die Gleichung 5-107 und der Austritt über die Gleichung 5-108 beschrieben. Zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den desorbierten und den aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikalen werden die Modellansätze für den Ein- und Austritt entsprechend den Ausführungen in dem Kapitel 5.6.1.5., miteinander gekoppelt.
- Die kumulativen mittleren Molmassen werden unter Verwendung der zuvor abgeleiteten Momentengleichungen 5-121 bis 5-126 berechnet, die nur den Kombinationsabbruch einbeziehen.
- Die Hochumsatzkinetik wird variabel mit den Modellen von Chiu et al.^[50], Buback^[51] und Panke^[52] beschrieben. Zur Erfassung des Geleffekts verwendet Panke das differentielle Massenmittel der Molmasse für die Charakterisierung der mittleren Molmasse der Radikale. Da die Momentenmethode eine Berechnung der kumulativen mittleren Molmassen sowohl von den toten Polymeren als auch von den Radikalen ermöglicht, werden diese Werte direkt eingesetzt. Zur Beschreibung der Anfangsmolmassen wird auf die Meßwerte zurückgegriffen.
- Die Monomerkonzentration in der Wasserphase wird gemäß der von Maxwell et al.^[117] angegebenen Gleichung

$$M_{aq} = M_{aq}^{sat} \left(\frac{M}{M^{sat}} \right)^{0.6} \quad (5-129)$$

berechnet. Hierin stellen M^{sat} und M_{aq}^{sat} die Sättigungskonzentrationen des Monomers in der Latex- bzw. der Wasserphase dar.

5.6.2. Stochastische Simulation

Die Modellierung des komplexen Mechanismus der Emulsionspolymerisation ist auf der Grundlage der Monte-Carlo-Methode möglich, ohne daß vereinfachte Modellansätze notwendig sind. Weil sich jedes einzelne in dem Bilanzraum enthaltene Molekül bzw. Radikal sowie jedes Latexteilchen erfassen läßt, ergeben sich im Vergleich zu der konventionellen Modellierung bedeutsame Möglichkeiten. So können neben der Polymerisationskinetik gleichzeitig die Molmassen- und Teilchengrößenverteilung sowie die Population der Radikale in den Latexteilchen erhalten werden.

Formulierung eines stochastischen Modellkonzepts

Die Monte-Carlo-Methode birgt im Vergleich zur deterministischen Simulation das Potential in sich, die Individualität der Latexteilchen zu berücksichtigen und bis in das Detail zu erfassen. Auf diese Weise ist jedes simulierte Partikel zu jedem Zeitpunkt durch einen eigenen Umsatz sowie durch eine individuelle Teilchengröße und eine charakteristische Radikalzahl gekennzeichnet. Folglich lassen sich für jedes Latexteilchen individuelle kinetische Parameter und Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen. Um diesen Anforderungen zu genügen, muß der für die Suspensionspolymerisation entwickelte stochastische Simulationsalgorithmus folgendermaßen modifiziert werden:

Der bisher erfaßte einphasige Bilanzraum wird in ein zweiphasiges System, bestehend aus einer Wasser- und einer Latexphase, aufgetrennt. Damit müssen nicht nur Prozeßwahrscheinlichkeiten für die Reaktionen innerhalb der beiden Phasen berücksichtigt werden, sondern auch für die Phasenaustauschprozesse. Um das Wechselspiel verschiedener Latexteilchen untereinander durch ihre indirekte Verknüpfung über die Wasserphase zu erfassen, muß eine gleichzeitige Simulation mehrerer Partikel erfolgen. Daher setzt sich die Latexphase aus vielen kleinen Mikrobilanzräumen zusammen, für die spezifische kinetische Parameter und individuelle Prozeßwahrscheinlichkeiten ermittelt werden müssen. Dies schließt für jedes Latexteilchen eine separate Radikalerfassung ein. Neben den Mittelwerten der kinetischen Daten soll nicht nur die Molmassenverteilung, sondern auch die Radien- und Volumenverteilung gespeichert werden.

Um diesen Anforderungen zu genügen, wird ein Simulationsprogramm entwickelt, dessen Grundstruktur in der Abbildung 5-10 wiedergegeben ist.

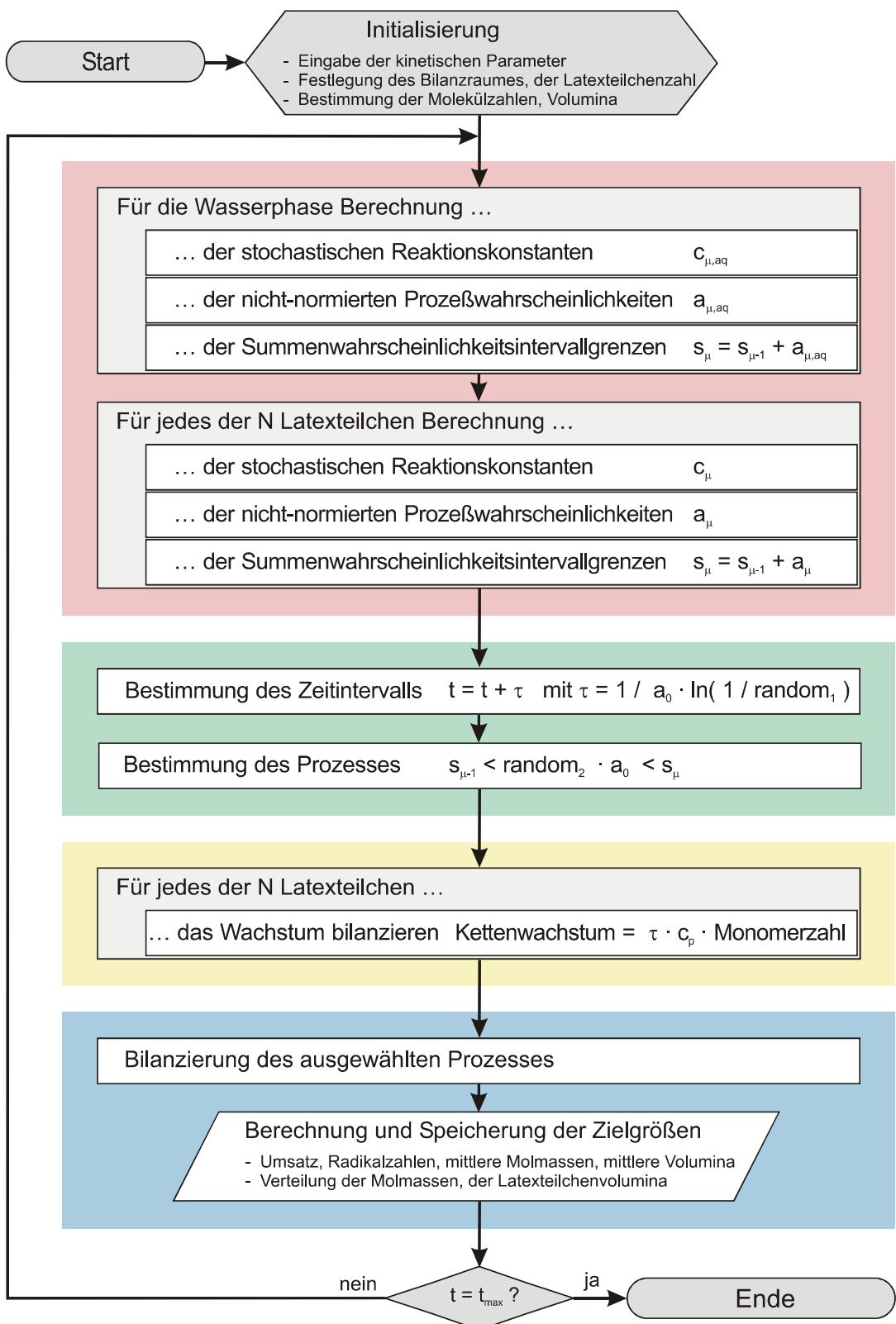


Abbildung 5-10: Fließdiagramm des Monte-Carlo-Algorithmus der Emulsionspolymerisation

Zu Beginn werden der Bilanzraum und die darin enthaltene Latexteilchenzahl festgelegt. Weiterhin erfolgt eine Initialisierung der Molekülzahlen, der Volumina sowie der kinetischen Parameter. Der erste Berechnungsblock des Algorithmus bildet die

Kinetik in der Wasserphase ab und schließt die Berechnung der nicht-normierten Prozeßwahrscheinlichkeiten sowie der zugehörigen Summenwahrscheinlichkeitsintervallgrenzen ein. Der zweite Berechnungsblock, welcher prinzipiell mit dem der Suspensionspolymerisation identisch ist, beinhaltet die Kinetik eines Latexteilchens und wird in einer zusätzlichen Schleife für jedes der N Partikel durchlaufen. Damit werden für jedes Teilchen zur Erfassung seiner Individualität die zugehörigen Prozeßwahrscheinlichkeiten und daraus in bezug auf das Gesamtsystem seine Intervallgrenzen berechnet. So erfaßt die gesamte Wahrscheinlichkeitssumme a_0 sämtliche Prozesse in der Wasserphase sowie in allen N Latexteilchen.

Durch die Generierung einer Zufallszahl r_1 wird auf der Grundlage der gesamten Wahrscheinlichkeitssumme, also unter der Berücksichtigung jeder Reaktion in beiden Phasen, der Eintrittszeitpunkt des zu simulierenden Prozesses bestimmt. Daran anschließend wird bezüglich des Zeitintervalls ($t, t+\tau$) eine Bilanzierung des Wachstums jedes einzelnen Radikals in allen N Latexteilchen durchgeführt. Die nachfolgende Prozeßauswahl durch die Generierung einer zweiten Zufallszahl r_2 erfolgt aus dem Pool sämtlicher Prozesse, so daß die Auswahl der Reaktion mit der Wahl des Reaktionsortes einhergeht. Der zu simulierende Prozeß wird bilanziert, bevor der Durchlauf mit einer Berechnung und Speicherung der Zielgrößen endet.

Die Modellentwicklung beruht auf den folgenden Vereinfachungen, deren Annahme für die stochastische Simulation allerdings nicht notwendig ist:

- Der Modellierung wird ein homogenes Reaktionssystem im Latexteilcheninneren zugrunde gelegt.
- Der Abbruch durch Disproportionierung bleibt unberücksichtigt. Für alle möglichen Radikalkombinationen innerhalb eines Partikels ist dieselbe mittlere Abbruchgeschwindigkeit gültig.
- Der Diffusionskoeffizient eines Monomerradikals in der Latexphase wird als invariant betrachtet.
- In Analogie zu dem deterministischen Modell wird der Monomerverbrauch in der wässrigen Phase vernachlässigt.
- Es werden keine Verteilungen eingelesen, die Teilchengrößenverteilung wird ausschließlich durch ihren Mittelwert repräsentiert.

Der in der Abbildung 5-8 dargestellte Mechanismus der Emulsionspolymerisation kann direkt in die stochastische Simulation eingebunden werden. Unter der Voraussetzung, daß in den Latexteilchen im Gegensatz zur Wasserphase ausschließlich das eigentliche Monomerradikal M_1^\bullet separat von den übrigen Radikalen R_n^\bullet betrachtet wird, ergeben sich die in Tabelle 5-5 angegebenen Prozeßwahrscheinlichkeiten.

In Analogie zu dem deterministischen Modell wird die Monomerkonzentration in der Wasserphase durch die Gleichung 5-129 beschrieben.

		Prozeßwahrscheinlichkeit	Teilchenbilanzierung
Wasserphasenkinetik	Initiatorzerfall	$a_{d,aq} = k_{d,aq} Z_{I_{aq}}$	$Z_{I_{aq}} - 1, Z_{I_{aq}} + 2$
	Initiierung	$a_{i,aq} = k_{i,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{I_{aq}} Z_{M_{aq}}$	$Z_{I_{aq}} - 1, Z_{O_{aq}^{\bullet}} + 1$
	Wachstum	$a_{pO,aq} = k_{p,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{O_{aq}^{\bullet}} Z_{M_{aq}}$	
		$a_{pM,aq} = k_{p,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{M_{aq}^{\bullet}} Z_{M_{aq}}$	
	Abbruch	$a_{tII,aq} = k_{t,aq} / (2 V_{B,aq} N_A) Z_{I_{aq}} (Z_{I_{aq}} - 1)$	$Z_{I_{aq}} - 2$
		$a_{tOI,aq} = k_{t,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{O_{aq}^{\bullet}} Z_{I_{aq}}$	$Z_{O_{aq}^{\bullet}} - 1, Z_{I_{aq}} - 1$
		$a_{tOM,aq} = k_{t,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{O_{aq}^{\bullet}} Z_{M_{aq}^{\bullet}}$	$Z_{O_{aq}^{\bullet}} - 1, Z_{M_{aq}^{\bullet}} - 1$
		$a_{tOO,aq} = k_{t,aq} / (2 V_{B,aq} N_A) Z_{O_{aq}^{\bullet}} (Z_{O_{aq}^{\bullet}} - 1)$	$Z_{O_{aq}^{\bullet}} - 2$
		$a_{tMI,aq} = k_{t,aq} / (V_{B,aq} N_A) Z_{M_{aq}^{\bullet}} Z_{I_{aq}}$	$Z_{M_{aq}^{\bullet}} - 1, Z_{I_{aq}} - 1$
		$a_{tMM,aq} = k_{t,aq} / (2 V_{B,aq} N_A) Z_{M_{aq}^{\bullet}} (Z_{M_{aq}^{\bullet}} - 1)$	$Z_{M_{aq}^{\bullet}} - 2$
Phasenaustauschprozesse	Eintritt	$a_{pe} = k_e / (V_{B,aq} N_A) Z_{O_{aq}^{\bullet}}$	$Z_{O_{aq}^{\bullet}} - 1, Z_{R^{\bullet}} + 1$
	Austritt	$a_{des} = K_0 Z_{M_1^{\bullet}}$	$Z_{M_1^{\bullet}} - 1, Z_{M_{1,aq}^{\bullet}} + 1$
	Wiedereintritt	$a_{re} = k_a / (V_{B,aq} N_A) Z_{M_{1,aq}^{\bullet}}$	$Z_{M_{1,aq}^{\bullet}} - 1, Z_{M_1^{\bullet}} + 1$
Kinetik in den Latexteilchen	Wachstum	$a_{pR} = k_p / (V_{LT} N_A) Z_{R^{\bullet}} Z_M$	$Z_M - 1$
		$a_{pM} = k_p / (V_{LT} N_A) Z_{M_1^{\bullet}} Z_M$	$Z_M - 1, Z_{M_1^{\bullet}} - 1, Z_{R^{\bullet}} + 1$
	Übertragung	$a_{tr} = k_{tr} / (V_{LT} N_A) Z_{R^{\bullet}} Z_M$	$Z_M - 1, Z_{R^{\bullet}} - 1, Z_{M_1^{\bullet}} + 1, Z_P + 1$
		$a_{tRR} = k_t / (2 V_{LT} N_A) Z_{R^{\bullet}} (Z_{R^{\bullet}} - 1)$	$Z_{R^{\bullet}} - 2, Z_P + 1$
	Abbruch	$a_{tRM} = k_t / (V_{LT} N_A) Z_{R^{\bullet}} Z_{M_1^{\bullet}}$	$Z_{R^{\bullet}} - 1, Z_{M_1^{\bullet}} - 1, Z_P + 1$
		$a_{tMM} = k_t / (2 V_{LT} N_A) Z_{M_1^{\bullet}} (Z_{M_1^{\bullet}} - 1)$	$Z_{M_1^{\bullet}} - 2, Z_P + 1$

Tabelle 5-5: Prozeßwahrscheinlichkeiten und Teilchenbilanzierungen für die Emulsionspolymerisation

6. Experimente zur Emulsionspolymerisation

6.1. Versuchsplanung

Die Planung der durchzuführenden Versuche orientiert sich an der Aufgabe, die aufgestellten deterministischen und stochastischen Modellkonzepte zur Beschreibung der Emulsionspolymerisation durch Anpassungen an experimentelle Daten zu testen. Dabei soll die Gültigkeit der Modelle für verschiedene Rezepturen und Polymerisationsintervalle sowie für unterschiedliche Monomere überprüft werden. Weil bei dieser Untersuchung der Aspekt einer präzisen Analyse der Kinetik in Abhängigkeit von der Teilchengröße im Vordergrund stehen soll, bietet sich insbesondere die Stufenpolymerisation als geeignete Untersuchungsmethode an. Dabei werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die einzelnen Polymerisationen ausschließlich in dem Intervall III ablaufen. Aufgrund der Möglichkeit eines Vergleichs mit Literaturdaten und der Zugänglichkeit der kinetischen Parameter wird zunächst die Stufenpolymerisation von Styrol untersucht, wobei sowohl die Teilchengröße des Ausgangslatex als auch die Initiatorkonzentration variiert werden. Für die einzelnen Serien, in denen die neu entstehende Oberfläche jeweils durch eine schrittweise Emulgatorzugabe stabilisiert wird, sollen die maximalen Stufenzahlen ermittelt werden. Die auf der Grundlage der Stufenpolymerisation hergestellten, engverteilten Latices finden ihren Einsatz in anschließenden Experimenten zum Konkurrenzwachstum. Um die Gültigkeit der aufgestellten Modelle über einen ausgedehnteren Bereich zu überprüfen, werden weiterhin Polymerisationen durchgeführt, deren Start in der Teilchenwachstumsphase liegt. Diese Versuche erfolgen wiederum unter Variation der Teilchengröße des Saatlatex und der Initiatorkonzentration sowie unter der Veränderung des Massenverhältnis von Polymer zu Monomer.

Im Anschluß daran soll die bisher unzureichend erforschte Emulsions-Homopolymerisation von *n*-BMA untersucht werden. Dazu wird zunächst eine Rezeptur für die Herstellung einer Poly-*n*-butylmethacrylat-Saat entwickelt, die dann als Ausgangslatex für eine Stufenpolymerisation und für die abschließenden, in dem Intervall II startenden Versuche ihren Einsatz findet.

6.2. Grundsätzliche Operationen zur Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn muß das Monomer zunächst entgast und der Inhibitor abgetrennt werden. Das Entgasen erfolgt durch ein Einleiten von trockenem Argon in das Monomer über einen Zeitraum von 60 Minuten. Die Entstabilisierung wird in dieser Arbeit sowohl für Styrol als auch für *n*-BMA säulenchromatographisch mittels basischem Aluminiumoxid unter Argon durchgeführt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, kleine Monomermengen ohne großen apparativen und zeitlichen Aufwand zu entstabilisieren. Dazu wird eine Chromatographiesäule (2 cm Durchmesser, 30 cm Höhe) unter Argon mit basischem Aluminiumoxid dicht gepackt. Anschließend

wird langsam mit dem entgasten Monomer beschickt, die ersten 20 ml werden verworfen. Das erhaltene entstabilisierte Monomer wird sofort eingesetzt. Im Fall des Styrols können überschüssige Mengen für 24 Stunden bei -20 °C unter Argon gelagert werden. Das für die Versuche verwendete bidestillierte Wasser wird durch Einleiten von Argon über einen Zeitraum von 60 Minuten unter Rückfluß entgast.

Sämtliche Versuche zur Emulsionspolymerisation von Styrol bzw. *n*-BMA werden in einem isoperibolen Reaktionskalorimeter bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Die synthetisierten Latices werden mittels einer Scheibenzentrifuge analysiert. Für die Stufenpolymerisationen von Styrol erfolgt zusätzlich ein Vergleich der sedimentativ bestimmten Teilchengrößen mit den Ergebnissen der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung. Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen auf der Grundlage der Gelpermeationschromatographie werden jeweils 20 mg der getrockneten Latices in 10 ml THF gelöst. Für die Kalibrierung werden sieben Polystyrol-Standards im Molmassenbereich von $8.3 \cdot 10^4$ bis $1.9 \cdot 10^6$ g·mol⁻¹ vermessen.

6.2.1. Isoperibile Kalorimetrie

Zur kalorimetrischen Untersuchung der Emulsionspolymerisation dient das von Stockhausen^[133,134] entwickelte und in der Abbildung 6-1 dargestellte isoperibile Reaktionskalorimeter. Es arbeitet als passives Wärmeflußkalorimeter bei einer konstanten Umgebungstemperatur, woraus ein endlicher Wärmedurchgangswiderstand zwischen dem Reaktor und der Umgebung resultiert. Das Kalorimeter kann Wärmemengen und Wärmeströme mit einer vergleichsweise hohen Auflösung von ± 0.3 W und einer Zeitkonstanten von 35 s messen.

Die rechnergestützte kalorimetrische Auswertung erfolgt auf Basis der instationären Wärmebilanzgleichungen, die sowohl für den Reaktor als auch für das Ballastgefäß aufgestellt werden. Durch die Kombination dieser Bilanzgleichungen ist eine Eliminierung des reaktorseitigen Wärmedurchgangskoeffizienten möglich. Aus diesem Grund hat sich das Kalorimeter zur Untersuchung von Polyreaktionen als besonders geeignet erwiesen, mögliche Viskositätsänderungen der Reaktionsmasse oder eine Bildung von Wandbelägen stören die Bestimmung des freigesetzten Wärmestroms nicht. Da der Betrieb des isoperibolen Kalorimeters bei quasi-isothenmen Reaktionsbedingungen erfolgt, werden die Produkteigenschaften zudem nur vernachlässigbar beeinflußt.

Sofern in dem Reaktor nur eine einzige Reaktion abläuft und keine anderen Wärmetönungen zu berücksichtigen sind, besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit *r* und dem gemessenen Wärmestrom \dot{Q} :

$$r = \frac{\dot{Q}}{V_R (-\Delta H_R)} \quad (6-1)$$

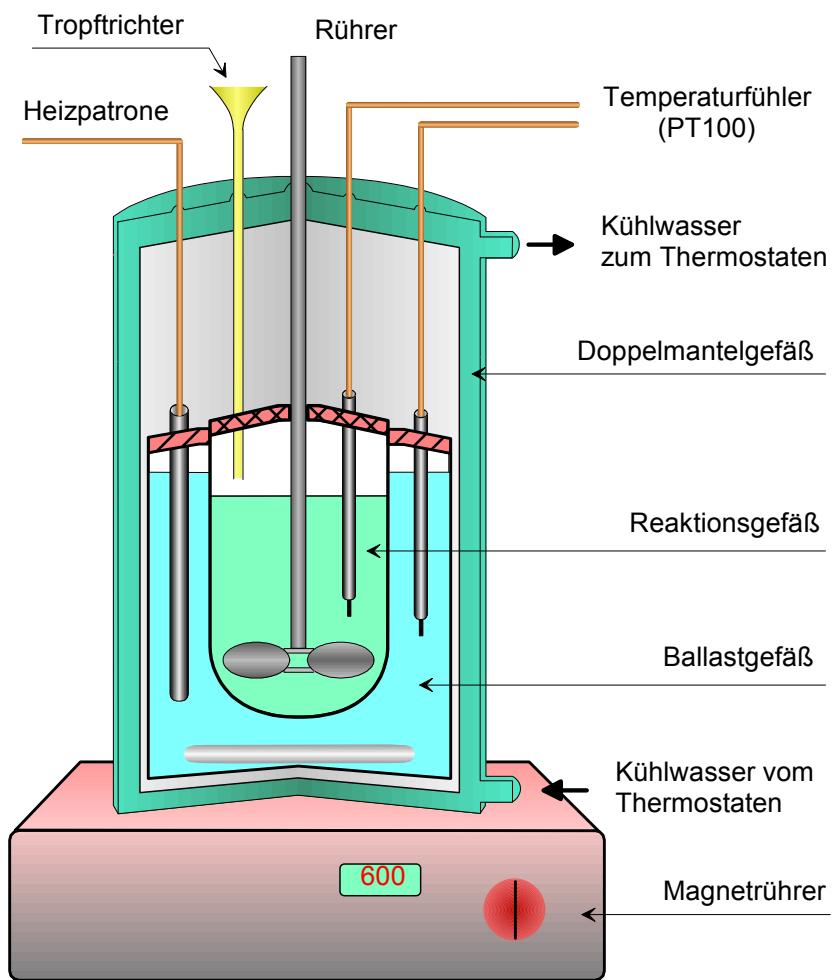


Abbildung 6-1: Schematischer Aufbau des Isoperibolkalorimeters nach Stockhausen

Hierin beschreiben V_R das Reaktionsvolumen und ΔH_R die molare Reaktionsenthalpie. Der Zusammenhang zwischen dem Umsatz x und dem Wärmestrom ist durch die Gleichung (6-2) gegeben, in welcher n_0 die Anfangsstoffmenge des Edukts darstellt.

$$x = \frac{\int_0^t \dot{Q} dt}{n_0 (-\Delta H_R)} \quad (6-2)$$

6.2.2. Scheibenzentrifuge

Die Partikelgrößen sämtlicher Latices werden mit einer Scheibenzentrifuge (DC) analysiert, die Teilchen mit Durchmessern im Bereich von 80 bis 1000 nm durch Sedimentation voneinander trennt. Um eine stabile Sedimentation zu gewährleisten, muß die Spinflüssigkeit (Wasser) einen Dichtegradienten aufweisen, der durch die Hinzugabe einer Pufferlösung (Methanol) auf verschiedene Weise hergestellt werden kann. Entsprechend der externen Gradienten-Methode^[135] wird der Dichtegradient in dieser Arbeit außerhalb der rotierenden Hohlscheibe erzeugt, um anschließend die

Spinflüssigkeit in die Scheibe einzuspritzen. Dann erfolgt die Injektion der Probenlösung auf die rotierende Oberfläche, so daß gemäß der Line-Start-Methode alle Partikel von der gleichen radialen Position aus starten. Ein an fester Position befindlicher Fotodetektor registriert die durch die Spinflüssigkeit wandernden Teilchen.

Die Sedimentationszeit wird durch das Zusammenspiel von Zentrifugal-, Auftriebs- und Reibungskraft bestimmt. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel kann das Stokes'sche Gesetz herangezogen werden, so daß zwischen dem Teilchendurchmesser d und der Erscheinungszeit eines Partikels am Detektor t die folgende Abhängigkeit besteht:

$$d = \left[\frac{k \eta \ln(r_d/r_i)}{\Omega^2 \Delta \rho t} \right]^{0.5} \quad (6-3)$$

Hierin charakterisiert Ω die Winkelgeschwindigkeit, η die mittlere Viskosität, k eine Konstante und $\Delta \rho$ die Differenz der Dichten von Partikel und Medium. Die Größen r_d und r_i beschreiben den Weg der Teilchen von dem Ausgangsradius r_i auf der Oberfläche des Spinfluids zu dem Radius r_d , der die Position des Detektors kennzeichnet. Gemäß dieser Gleichung bewegen sich die großen Partikel schneller zum Rand als die kleinen.

Zur Überprüfung der mit der Scheibenzentrifuge erhaltenen Ergebnisse werden Vergleichsmessungen mit der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung durchgeführt.

6.2.3. Fluß-Feldfluß-Fraktionierung

Die Feldfluß-Fraktionierung (FFF), welche in den Jahren um 1960 von Giddings^[136] entwickelt worden ist, umschließt eine Gruppe von Fraktionierungsverfahren, die allesamt auf demselben Separationsprinzip beruhen. Dabei wird die Probe, bestehend aus gelösten Makromolekülen oder suspendierten Teilchen, mit einer Trägerflüssigkeit, die ein laminares parabolisches Flußprofil ausbildet, durch einen Trennkanal gepumpt, dessen Durchmesser gewöhnlich zwischen 100 und 250 µm liegt. Ein senkrecht auf die Säule einwirkendes Feld, beispielsweise elektrisch, magnetisch oder zentrifugaler Art, bewirkt eine Fraktionierung der Probe, weil deren Komponenten sich entsprechend ihrer Eigenschaften, wie Molmasse, Größe, Dichte, Ladungsdichte usw., in verschiedenen Schichten des parabolischen Flußprofils verteilen und damit zu unterschiedlichen Zeiten die Säule verlassen.

Bei der Fluß-FFF bewegen sich die zu untersuchenden Teilchen unter der Einwirkung eines senkrecht angelegten Flusses auf die Ansammlungswand zu. Dieser Bewegung quer zur Fließrichtung wirkt die Diffusion der Teilchen im Trägermittel entgegen, so daß sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand ausbildet, bei dem die Partikel nach ihrer Größe aufgetrennt werden. Weil bei der Fluß-FFF die durch den Querfluß induzierte Geschwindigkeit für alle Teilchen gleich ist, sind die unterschiedlichen Retentionszeiten ausschließlich auf die Differenzen in den Diffusionskoeffizienten zurückzuführen.

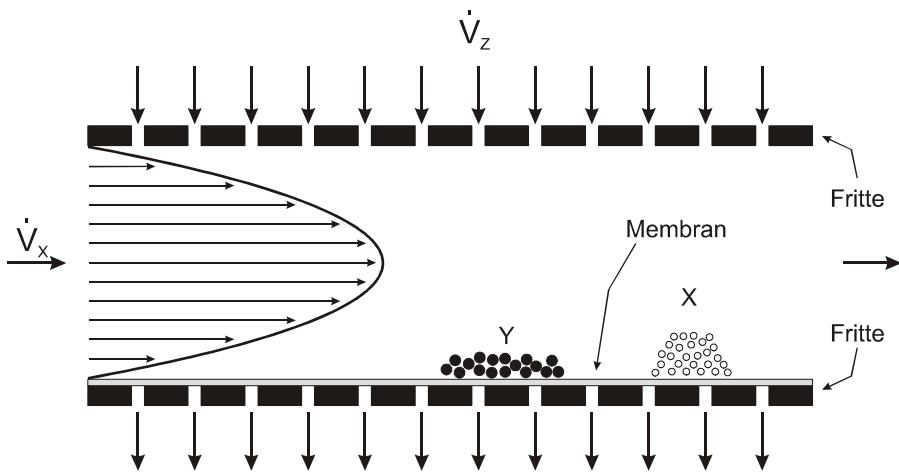


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung des Prinzips der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung

Im Fall der Fluß-FFF kann der Diffusionskoeffizient über die Stokes-Einstein-Gleichung mit der Elutionszeit t in Beziehung gesetzt werden, so daß sich der Stokes-Durchmesser d durch die folgende Gleichung berechnen läßt:

$$d = \frac{2 k_B T t}{\pi \eta w^2} \frac{\dot{V}_x}{\dot{V}_z} \quad (6-4)$$

Darin sind \dot{V}_x und \dot{V}_z die Volumenströme der beiden Flüsse, während w den Durchmesser des Trennkanals und η die Viskosität des Elutionsmittels beschreibt. Einen genaueren Einblick in das Verfahren der Feldfluß-Fraktionierung geben die Publikationen von Giddings^[137] und Caldwell^[138].

Die eluierten Fraktionen der in der vorliegenden Arbeit zu vermessenden Proben werden durch einen Vielwinkellichtstreuendetektor sowie einen RI-Detektor geleitet. Die Lichtstreuintensität wird kontinuierlich bei 18 verschiedenen Streuwinkeln zwischen 10° und 160° gemessen. Aus der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität kann das mittlere Trägheitsradienquadrat berechnet werden.

6.2.4. Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC)^[139] ist ein häufig angewendetes Verfahren zur Fraktionierung und Bestimmung von Molmassen sowie deren Verteilungen. Bei der GPC werden die zu trennenden Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse in verdünnter Lösung durch eine Säule mit einer Füllung aus mikroporösen Gelen gepumpt. Die Poren des Füllmaterials liegen in der Größenordnung der Durchmesser einzelner Polymerketten, so daß die Makromoleküle je nach Verhältnis von Porenradius zu Molekülradius entweder in die Pore diffundieren können und folglich zurückgehalten werden oder weiter mit dem Lösungsmittelstrom dem Säulenende zustreben. Am Ausgang der Trennsäule erscheinen die größten Moleküle zuerst und die kleinsten zuletzt. Die Makromoleküle werden nach ihrem hydro-

dynamischen Volumen V_h aufgetrennt, welches über die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit der Molmasse M verknüpft ist:

$$V_h = \Phi[\eta]M \quad (6-5)$$

Hierin ist Φ ein von der Kettensteifheit, dem Verzweigungsgrad und der Lösungsmittelqualität abhängiger Proportionalitätsfaktor.

In dieser Arbeit werden die Konzentrationen der eluierten Spezies im Fall von Polystyrol mit einem UV-Spektralphotometer und für Poly-*n*-butylmethacrylat mit einem RI-Detektor bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mit Polystyrol-Standards.

6.3. Versuche zur Emulsionspolymerisation von Styrol

Zur Durchführung der Versuche werden der Emulgator, das Wasser, der Puffer, gegebenenfalls die Polymerasat und das Monomer in der angegebenen Reihenfolge in das Reaktionsgefäß eingewogen, welches anschließend in das Kalorimeter eingesetzt wird. Der Reaktor wird über eine Gaszufuhr mit Argon durchströmt. Sobald das Temperaturgleichgewicht des Kalorimeters erreicht ist, kann die Polymerisation durch die Injektion des in Wasser gelösten Initiators gestartet werden. Am Ende der Reaktion erfolgt die Kalibrierung zur Bestimmung der Wärmekapazität sowie der Abkühlkonstante. Daran anschließend wird der noch nicht abreagierte Anteil des Initiators durch ein zwölfstündiges Temperieren bei 80 °C zersetzt.

	Saat A (78 nm)	Saat B (56 nm)
Wasser	450 g	450 g
Styrol	90 g	90 g
Aerosol MA-80	9 g	18 g
NaHCO ₃	0.563 g	0.845 g
Na ₂ S ₂ O ₈	0.396 g	0.594 g

Tabelle 6-1: Rezepturen für die Herstellung der Polystyrol-Latices

Entsprechend dieser Versuchsdurchführung werden zu Beginn zwei Polystyrol-Latices mit verschiedenen Teilchengrößen nach den in der Tabelle 6-1 enthaltenen Rezepturen synthetisiert.

Für die Saat A ergibt sich durch die Analyse mittels der Scheibenzentrifuge ein zahlenmittlerer Teilchendurchmesser von 78 nm, welcher durch die Methode der Fluss-Feldfluss-Fraktionierung bestätigt wird. Für die Saat B wird per Fluss-FFF ein Durchmesser von 56 nm ermittelt. Als weiterer Ausgangslatex findet ein Produkt der BASF AG Verwendung, welches als Saat C bezeichnet wird und durch einen Teilchendurchmesser von 30 nm sowie einen Feststoffgehalt von 30 % charakterisiert ist.

6.3.1. Stufenpolymerisation

Rezepturen

Für die Stufenpolymerisation wird prinzipiell nach jeder Stufe ein bestimmter, gleichbleibender Anteil des Polymerlatex entnommen und für die Synthese der folgenden Stufe durch einen adäquaten Teil der Rezeptur ersetzt. Dabei führt das frisch zugegebene Monomer zu einer Quellung der verbliebenen Latexteilchen, bevor es nach der Initiatorzugabe auspolymerisiert. Speziell wird in dieser Arbeit in Anlehnung an eine Rezeptur von Abushita^[140] die Anzahl der Latexteilchen von einer Stufe zur nächsten halbiert, während das Massenverhältnis von Polymer zu neu hinzugefügtem Monomer bei allen Stufen 1:1 beträgt. Unter diesen Reaktionsbedingungen starten die einzelnen Polymerisationen in dem Bereich der Monomerverarmungsphase. Auf dem beschriebenen Prinzip aufbauend werden insgesamt drei Stufenpolymerisationen, die in den Teilchendurchmessern der Ausgangslatices bzw. in den Initiatorkonzentrationen differieren, durchgeführt.

Für die erste Stufenpolymerisation Serie 1 wird die 78 nm-Saat eingesetzt. Die Serien 2 und 3 beruhen auf der Verwendung der 30 nm-Saat, welche zum Erreichen eines zu der Saat A äquivalenten Feststoffgehalts entsprechend mit Wasser verdünnt wird. Die Serie 2 ist bezüglich ihrer Rezeptur identisch mit der Serie 1. Für die Serie 3 wird die Initiatorkonzentration vervierfacht und dementsprechend mehr Puffer zugegeben. Es ergeben sich für die Durchführung der drei Stufenpolymerisationen folgende Rezepturen:

	Serie 1 und Serie 2	Serie 3
Wasser	187.5 g	187.5 g
Styrol	37.5 g	37.5 g
Saat	225 g	225 g
Aerosol MA-80	siehe Tabelle 6-3, 6-4	siehe Tabelle 6-4
NaHCO ₃	0.234 g	0.702 g
Na ₂ S ₂ O ₈	0.166 g	0.664 g

Tabelle 6-1: Rezepturen der drei Stufenpolymerisationen von Styrol

Zur Vermeidung einer Koagulatbildung sowie von Polymerablagerungen insbesondere bei der Synthese höherer Stufen wird die Rezeptur von Abushita durch eine stufenweise Zugabe von Emulgator modifiziert. Dabei wird für die Berechnung der jeweils zuzusetzenden Emulgatormengen der Oberflächenbedeckungsgrad nach der ersten Stufe der Serie 1 als Maßstab gewählt, weil keine Ablagerungen zu beobachten sind und die zugehörige Saat eine enge Teilchengrößenverteilung aufweist. Folglich werden für die Synthese der einzelnen Stufen der Serie 1 die in der Tabelle 6-3 angegebenen Emulgatormengen eingesetzt. Für die Serien 2 und 3 erfolgt eine Emulgatorzugabe von der dritten Stufe an entsprechend der in der Tabelle 6-4 aufgeführten

Mengen, die wiederum aus den jeweiligen Flächenzuwächsen der Latexteilchen berechnet sind.

Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8
MA-80	-	1.089 g	0.879 g	0.682 g	0.539 g	0.421 g	0.338 g	0.268 g

Tabelle 6-3: Emulgatorzugabe bei der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1

Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8
MA-80	-	-	2.121 g	1.683 g	1.336 g	1.089 g	0.879 g	0.682 g
Stufe	9	10	11	12	13	14		
MA-80	0.539 g	0.421 g	0.338 g	0.268 g	0.212 g	0.169 g		

Tabelle 6-4: Emulgatorzugabe bei den Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und Serie 3

Experimente

Auf der Grundlage der 78 nm-Saat wird in einer Reihe von acht Zyklen aufpolymerisiert, wodurch sich das Volumen der Partikel um den Faktor $2^8 = 256$ vergrößert. Die zugehörigen Wärmestromkurven zeigt das nachfolgende Diagramm:

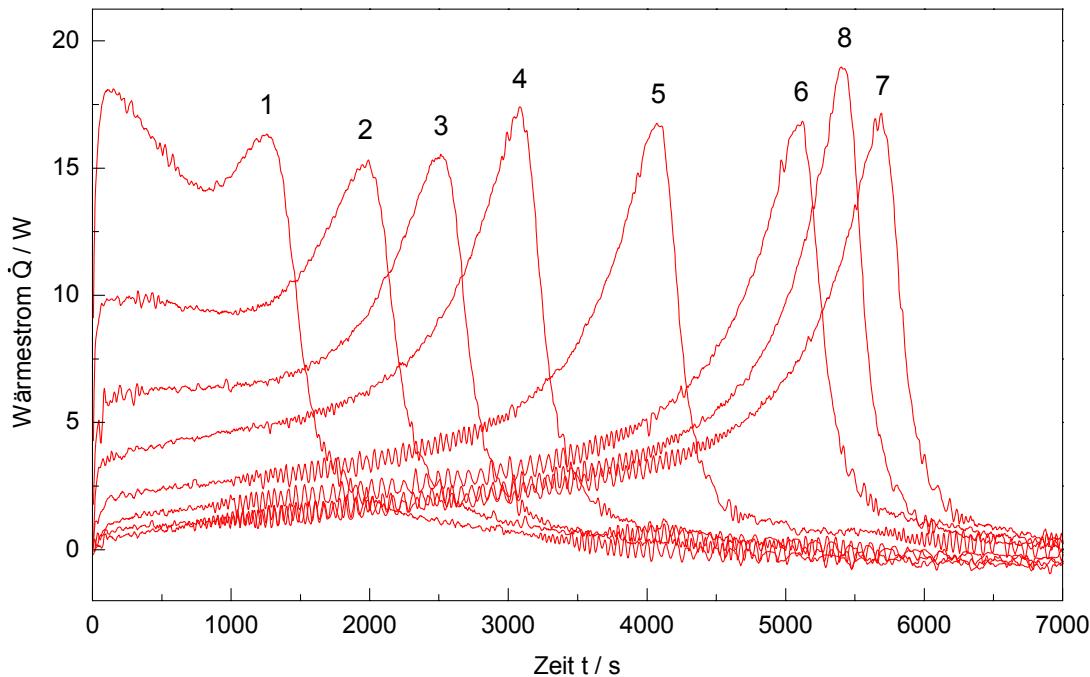


Abbildung 6-3: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1
(Saat: $d = 78 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_P/m_M = 1$)

Die Wärmestromkurven der Stufen 1 bis 7 weisen regelmäßige zeitliche Verschiebungen auf und besitzen tendenziell einander entsprechende Verläufe. Die Wärmestromkurve der Stufe 8 hingegen kann dieser Reihe nicht mehr zugeordnet werden; sie zeigt eine Abweichung von dem erwarteten zeitlichen Verlauf der Polymerisation.

Damit gelingt auf Basis der 78 nm-Saat eine aus sieben Stufen bestehende Serie, die auf die folgende Weise interpretiert werden kann:

Die von Stufe zu Stufe halbierte Anzahl an Latexteilchen bei jeweils gleicher Masse an neu hinzugefügtem Monomer bedingt einen mit zunehmender Stufenzahl abnehmenden Anfangswärmestrom und eine entsprechend längere Reaktionszeit. Zudem ist ersichtlich, daß der Geleffekt mit wachsender Teilchengröße immer ausgeprägter wird, da gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit der Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen zunimmt. Diese Tatsache spiegelt sich ebenso in den Kurvenformen wider: Während die Wärmestromkurven der Stufen 1 und 2 im Anfangsbereich einen abfallenden Verlauf aufweisen, zeigt sich ab der dritten Stufe von Reaktionsbeginn an ein durch den zunehmend stärkeren Geleffekt verursachter Anstieg. Die Wärmestrommaxima sämtlicher Stufen im Bereich des Geleffekts sind annähernd identisch. Der von einer Stufe zur nächsten nicht halbierte Anfangswärmestrom kann als ein weiterer Beleg für den Einfluß der Latexteilchengröße auf die mittlere Radikalzahl gedeutet werden.

Für die Serie 2 können unter Verwendung der 30 nm-Saat elf aufeinanderfolgende Stufen synthetisiert werden. Die erhaltenen Wärmestromkurven sind in der Abbildung 6-4 dargestellt.

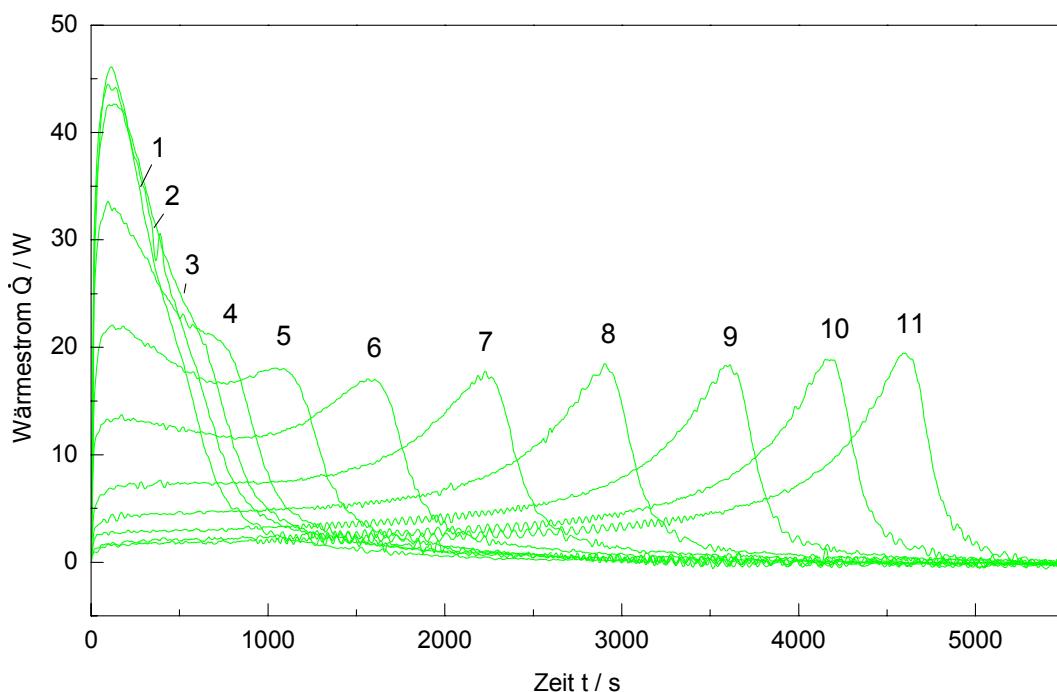


Abbildung 6-4: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2
(Saat: $d = 30 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_p/m_M = 1$)

Die Wärmestromkurven der Stufen 1 bis 3 stimmen näherungsweise überein und weisen damit nicht die zuvor beschriebenen Charakteristika einer Stufenpolymerisation auf. Die Ursache für die Abweichungen im niederstufigen Bereich dieser Serie liegt in einer zu geringen Initiatorkonzentration. So startet die Stufenpolymerisation unter Verwendung der 30 nm-Saat im Vergleich zu der Serie 1 mit einer 15.6-mal

größeren Partikelzahl. Damit ist die Voraussetzung, daß nach dem Start der Polymerisation für mindestens die Hälfte aller Latexteilchen ein Radikal zur Verfügung stehen sollte, für die ersten beiden Stufen nicht erfüllt. Die Stufe 3 liegt im Grenzbereich, aber der zu geringe Maximalwert des Wärmestroms deutet darauf hin, daß die Initiatorkonzentration noch nicht ausreichend ist. Hingegen zeigen die Wärmestromkurven der Stufen 4 bis 11 die erwarteten Verläufe und bestätigen damit die Ergebnisse der Serie 1. Aufgrund der deutlich geringeren Teilchengröße des Saatlatex wird eine entsprechend höhere Stufenzahl erreicht.

Auf der Grundlage der 30 nm-Saat gelingt unter Verwendung der vierfachen Initiatorkonzentration eine Sequenz aus 14 Stufen, so daß das Volumen der Latexteilchen graduell auf das ca. 16384-fache seines ursprünglichen Wertes anwächst.

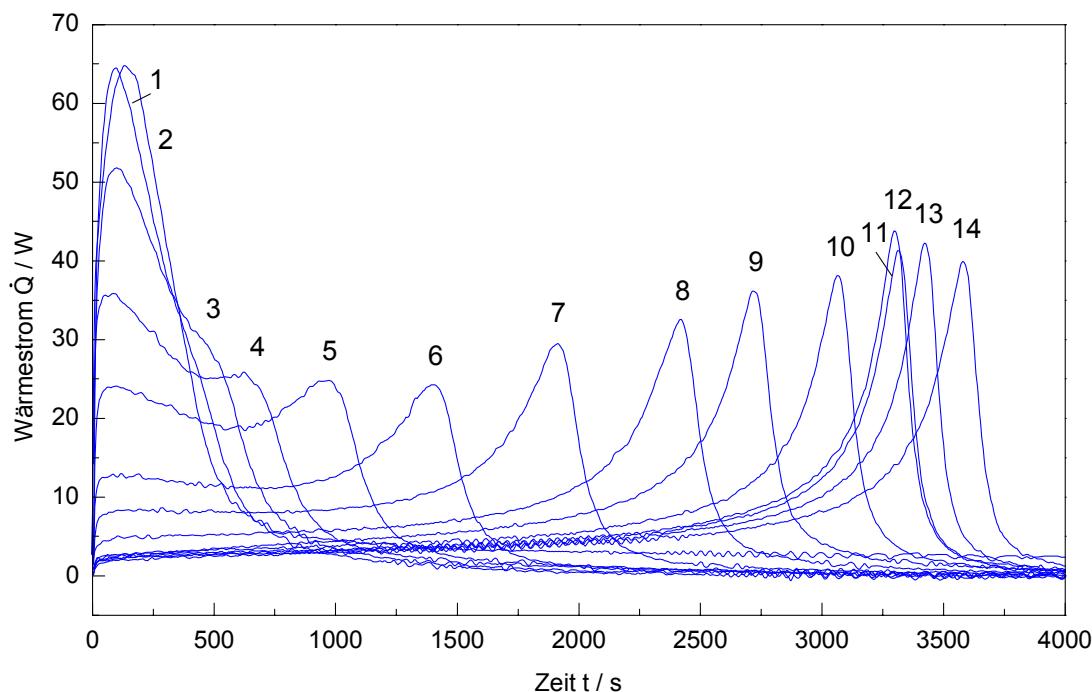


Abbildung 6-5: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3
(Saat: $d = 30 \text{ nm}$, $I_0 = 7.313 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_p/m_M = 1$)

Die in der Abbildung 6-5 dargestellten Wärmestromkurven zeigen, daß der niedrige Bereich auch in dieser Serie nicht einwandfrei erfaßt werden kann. So wiesen die Stufen 1 und 2 erneut annähernd identische Wärmestromkurven auf. Weil die Initiatorkonzentration für die Serie 3 genügend groß gewählt ist, kann diese Beobachtung nur auf eine nicht ausreichende Dynamik des isoperibolen Kalorimeters zurückgeführt werden. Die Wärmestromkurven der Stufen 1 und 2 geben damit nicht den realen Reaktionsverlauf wieder. Die Stufen 3 bis 11 bilden die erwartete Serie zeitlich verschobener Wärmestromkurven. Die nachfolgenden Stufen 12 bis 14 zeigen hingegen die schon bei der Stufe 8 der Serie 1 beobachtete Unregelmäßigkeit. Damit ist das hochstufige Ende beider Stufenpolymerisationen annähernd bei denselben Teilchengrößen erreicht. Die Interpretation der Wärmestromkurven dieser Serie erfolgt auf der Grundlage eines Vergleichs mit den entsprechenden Kurven der

Serie 2. Dazu sind in der Abbildung 6-6 die Wärmestromkurven der Stufen 3 bis 11 beider Serien eingefügt.

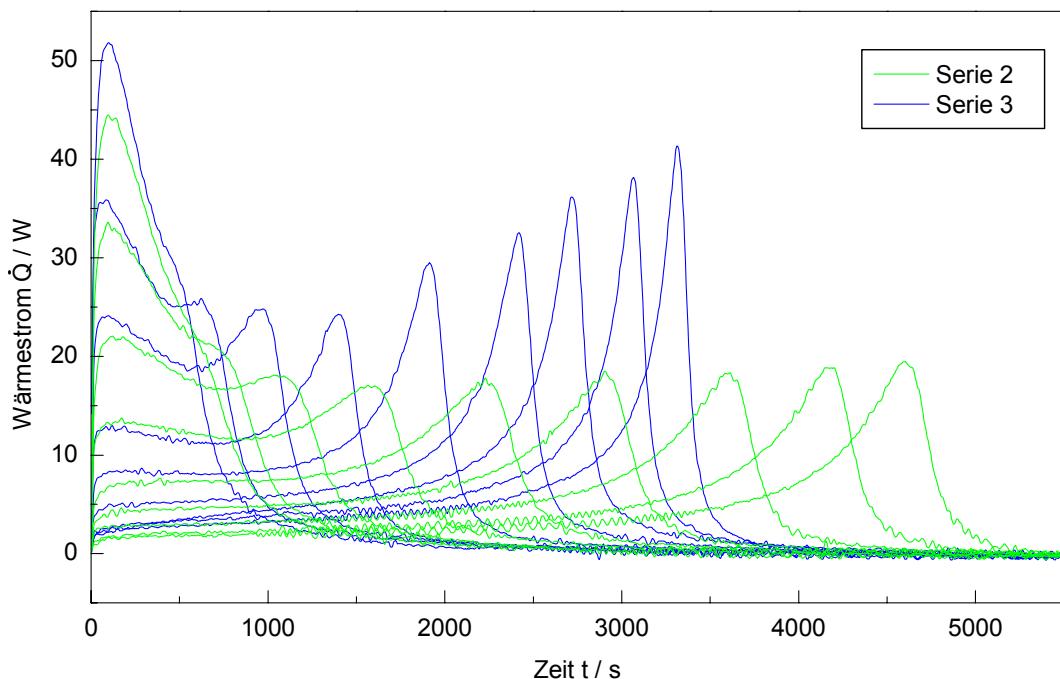


Abbildung 6-6: Vergleich der Wärmestromkurven für die Stufen 3 bis 11 der Serie 2 (Saat: $d = 30 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_p/m_M = 1$) und Serie 3 (Saat: $d = 30 \text{ nm}$, $I_0 = 7.313 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_p/m_M = 1$) von Styrol

Für die Polymerisationen mit einfacher und vierfacher Initiatorkonzentration stimmen die Wärmeströme einander entsprechender Stufen im Anfangsbereich ungefähr überein. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, daß zu Reaktionsbeginn der Fall 2 der Smith-Ewart-Theorie näherungsweise eingestellt ist. Mit zunehmender Reaktionszeit aber ergeben sich aufgrund des in der Serie 3 früher einsetzenden und deutlich ausgeprägteren Geleffekts merkliche Abweichungen der Wärmestromkurven, die mit steigender Stufenzahl immer signifikanter werden. Zudem ist festzustellen, daß der maximale Wärmestrom in dem Bereich des Geleffekts von Stufe zu Stufe anwächst. Der stärkere Geleffekt beruht zum einen auf einer Zunahme der Radikaleintrittsgeschwindigkeit und damit der Radikalzahlen in den Latexteilchen durch die größere Initiatorkonzentration. Zum anderen zeigt sich gleichzeitig ein stärkerer volumenbedingter Anstieg der Wahrscheinlichkeit für die Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen.

Hochstufiges Ende der Stufenpolymerisation

Die zu den hohen Stufenzahlen der Serien 1 und 3 gehörenden Wärmestromkurven zeigen einen von der Systematik der Stufenpolymerisation abweichenden Verlauf. In Übereinstimmung beider Serien tritt dabei eine Beschleunigung der Polymerisationen bei der Überschreitung eines Partikeldurchmessers von etwa 380 nm auf. Die Annäherung der Anfangswärmeströme nachfolgender Polymerisationen im hochstufigen Bereich deutet darauf hin, daß der Einfluß der Latexteilchenzahl auf die

Reaktionsgeschwindigkeit eine stetig geringere Rolle spielt. Damit verliert der Kompartimentierungseffekt mit wachsender Teilchengröße immer mehr an Einfluß; gleichzeitig entfernt sich das System von der typischen Kinetik einer Emulsionspolymerisation in Richtung Massekinetik.

Auch der in dem Kapitel 5.5.3. beschriebene Surface-Anchoring-Effekt, welcher für Latexteilchen mit Durchmessern von über 150 bis 200 nm wirksam wird^[98], kann für die Abweichungen der hochstufigen Wärmestromkurven mitverantwortlich sein. Mit wachsender Teilchengröße steigt demnach die Wahrscheinlichkeit, daß die Polymerisation bevorzugt in der Randzone der Partikel abläuft und das frisch zugesetzte Monomer als Schale aufpolymerisiert. Eine Verankerung der hydrophilen Radikalenden an der Partikelloberfläche führt zu einer Einschränkung der Radikalmobilität und damit zu einer Verringerung der Abbruchgeschwindigkeit.

Zudem muß in Erwägung gezogen werden, daß die Quellungszeiten von ca. einer Stunde für die Partikel höherer Stufen aufgrund der längeren Diffusionswege eventuell nicht ausgereicht haben. Eine daraus resultierende inhomogene Quellung kann zu größeren Reaktionsgeschwindigkeiten führen, weil die Polymerisation in der Randzone bei einer erhöhten Monomerkonzentration stattfindet. Ein solcher Konzentrationsanstieg hat eine geringere Viskosität und damit einen vermindernden Geleffekt zur Folge. Dieser Einfluß wird aber möglicherweise durch den hochviskosen Polymerkern sowie durch den Surface-Anchoring-Effekt egalisiert.

Teilchengrößen

Wenn für die durchgeführten Stufenpolymerisationen eine Neubildung bzw. eine Agglomeration von Partikeln ausgeschlossen und ein vollständiger Umsatz angenommen wird, verdoppelt sich das Volumen der Latexteilchen von einer Stufe zu der nächsten. Entsprechend wächst der Partikeldurchmesser jeweils um den Faktor $\sqrt[3]{2} \approx 1.26$ an. Dieser Sachverhalt wird durch die Messung der Teilchengrößenverteilung mit Hilfe einer Scheibenzentrifuge für jede Stufe überprüft. Zur Bestätigung der Ergebnisse werden einige Latices der Stufenpolymerisationen Serie 1 und 2 zusätzlich mit der Methode der Fluß-FFF analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sollen hinsichtlich der Entwicklung der Verteilungsbreite mit zunehmender Stufenzahl untersucht werden. Dazu sind in der Abbildung 6-7 für die Latices der Stufen 5 bis 14 der Serie 3 die mittels Scheibenzentrifuge bestimmten differentiellen Durchmesserverteilungen, welche jeweils auf eins normiert sind, dargestellt. Als Maß für die Häufigkeit wird an dieser Stelle wie auch im folgenden der Massenbruch gewählt.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die absoluten Verteilungsbreiten mit wachsender Stufenzahl bei gleichzeitiger Verschiebung der Verteilungsmaxima zu niedrigeren Massenbrüchen zunehmen. Diese Beobachtung gibt keine eindeutige Antwort auf die Frage, ob kleine oder große Latexteilchen ein schnelleres Radienwachstum erfahren. Sämtliche Durchmesserverteilungen weisen eine stochastische Verbreiterung auf, die mit steigender Polymerisationsdauer zunimmt. Diese Verbrei-

terung verhält sich kumulativ und pflanzt sich von Stufe zu Stufe weiter fort. Folglich können die in dem Kapitel 5.6.1.7. dargelegten Interpretationen, welche für ein schnelleres Radienwachstum der kleinen Partikel sprechen, anhand der Entwicklung der differentiellen Verteilung nicht bestätigt werden.

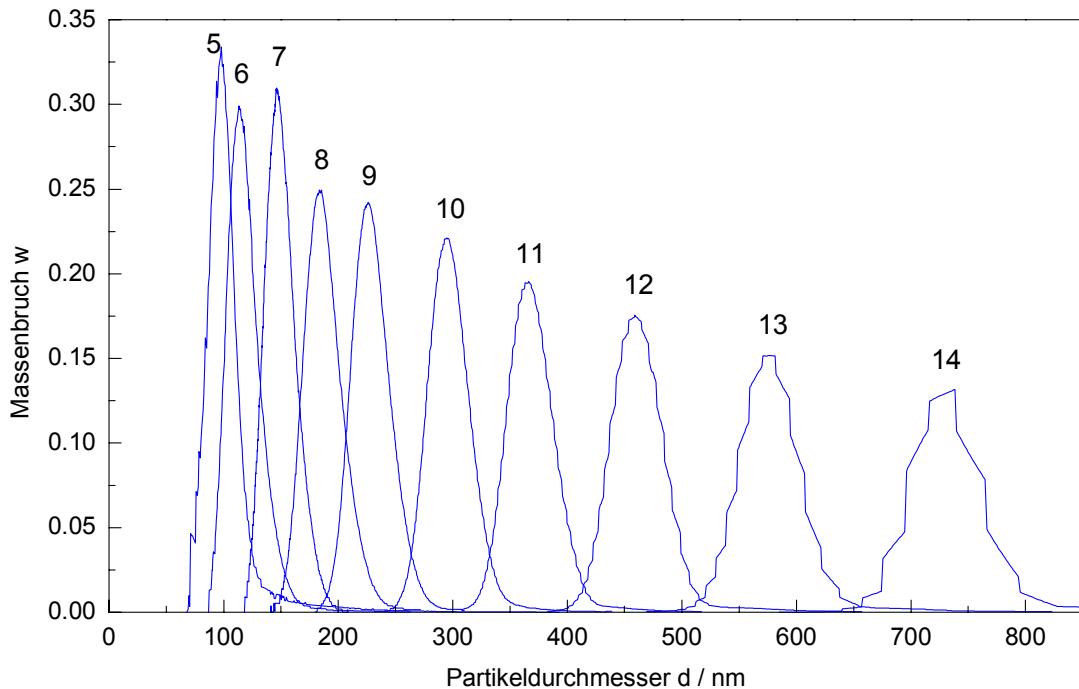


Abbildung 6-7: Differentielle Durchmesserverteilungen für die Stufen 5 bis 14 der Serie 3 von Styrol

In der Tabelle 6-5 sind bezüglich der Serie 1 die mit der Scheibenzentrifuge erhaltenen Ergebnisse denen der Fluß-FFF gegenübergestellt. Im einzelnen werden die basierend auf den Meßdaten der Scheibenzentrifuge bestimmten zahlenmittleren Teilchendurchmesser d_n und relativen Verteilungsbreiten RB, die sich aus den zu den Massenbrüchen 0.1, 0.5 und 0.9 gehörigen Durchmessern der kumulativen Verteilungen gemäß der Gleichung

$$RB = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (6-6)$$

berechnen, mit den entsprechenden Daten der Fluß-FFF verglichen. Zusätzlich sind in der Tabelle die auf Grundlage der Scheibenzentrifuge ermittelten Polydispersitäten PD – die Quotienten aus den massen- und zahlenmittleren Teilchendurchmessern d_w und d_n – angegeben. Zur Überprüfung der experimentell bestimmten Durchmesser sind in der zweiten Spalte außerdem die theoretischen Werte d_{theo} eingefügt. Die Saat A wird in der nachfolgenden Tabelle zweckmäßig als Stufe 0 bezeichnet.

Stufe	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	DC			Fluß-FFF	
		d_n / nm	RB	PD	d / nm	RB
0	75	78	0.300	1.051	77	0.096
1	95	100	0.301	1.050	-	-
2	120	120	0.303	1.050	126	0.073
3	151	146	0.278	1.041	-	-
4	190	183	0.229	1.033	189	0.063
5	239	222	0.216	1.032	-	-
6	300	284	0.184	1.025	283	0.028
7	378	358	0.173	1.022	-	-
8	476	442	0.148	1.016	442	0.017

Tabelle 6-5: Mittlere Teilchendurchmesser und Verteilungsbreiten für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1

Stufe	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	DC			Fluß-FFF	
		d_n / nm	RB	PD	d / nm	RB
1	38	-	-	-	-	-
2	48	-	-	-	53	0.223
3	60	-	-	-	-	-
4	76	-	-	-	80	0.171
5	95	93	0.377	1.086	-	-
6	120	120	0.331	1.042	-	-
7	151	146	0.287	1.034	153	0.086
8	190	178	0.227	1.022	-	-
9	239	215	0.215	1.023	210	0.038
10	300	292	0.214	1.021	-	-
11	378	362	0.170	1.014	-	-

Tabelle 6-6: Mittlere Teilchendurchmesser und Verteilungsbreiten für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2

Eine analoge Tabelle wird für die Stufenpolymerisation Serie 2 aufgestellt. Es ist zu beachten, daß die Latices der Stufen 1 bis 4 der auf der 30 nm-Saat aufbauenden Stufenpolymerisationen nicht mit der Scheibenzentrifuge vermessen werden können.

Die beiden mit unterschiedlichen Meßmethoden ermittelten Teilchendurchmesser wiesen über den gesamten, vergleichbaren Größenbereich eine gute Übereinstimmung auf. Beide Verfahren belegen für die Serien 1 und 2 die Abnahme der relativen Verteilungsbreiten mit zunehmender Stufenzahl, wenn auch die mit der Fluss-FFF bestimmten Werte durchgehend signifikant geringer sind. Dementsprechend weisen die sedimentativ gemessenen Verteilungen im Vergleich zu denen der Fluss-FFF deutlich stärkere Verbreiterungen auf.

In der folgenden Tabelle sind die mit der Scheibenzentrifuge erhaltenen Ergebnisse für die Stufen 5 bis 14 der Serie 3 dargestellt:

Stufe	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	d_n / nm	DC	
			RB	PD
5	95	95	0.375	1.084
6	120	114	0.316	1.044
7	151	147	0.235	1.020
8	190	184	0.230	1.022
9	239	226	0.189	1.018
10	300	295	0.159	1.014
11	378	367	0.141	1.008
12	476	461	0.126	1.009
13	599	587	0.120	1.009
14	755	737	0.115	1.009

Tabelle 6-7: Mittlere Teilchendurchmesser und Verteilungsbreiten für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3

Wie den letzten drei Tabellen zu entnehmen ist, werden die Polydispersitäten für alle durchgeführten Stufenpolymerisationen mit zunehmender Stufenzahl geringer. Die relativen Breiten der Teilchengrößenverteilungen nehmen ab, während die absoluten Breiten größer werden. Für niedrige Stufen zeigt sich innerhalb der drei Serien jeweils eine gute Übereinstimmung von den experimentellen und theoretischen Teilchendurchmessern, jedoch treten mit steigender Stufenzahl immer deutlichere Differenzen hervor. So nimmt der Partikeldurchmesser bezüglich der Serie 1 von Stufe zu Stufe im Mittel nur um den Faktor 1.242 zu, während sich für die Stufen 5 bis 14 der Serie 3 ein Faktor von 1.256 ergibt. Der real geringere Anstieg der Teilchengrößen kann auf zwei experimentell bedingte Ursachen zurückgeführt werden:

- Bei der Synthese der einzelnen Stufen ist eine Agglomeration von Partikeln und deren Ablagerung an der Wandung sowie an den Einbauten des Reaktors nicht ganz auszuschließen. Weil große Partikel stärker agglomerieren, sind es bevorzugt die kleinen Teilchen, die in die nächste Stufe transferiert werden.
- Aufgrund einer wenn auch nur geringen Wasserlöslichkeit des Monomers liegt der Umsatz in jeder Stufe unter 100 %. Mit zunehmender Stufenzahl tritt der hierdurch bedingte Massenverlust der Latexphase immer deutlicher hervor.

Molmassen

Sämtliche auf Basis der Stufenpolymerisation synthetisierte Latices werden mittels der GPC analysiert. Die erhaltenen kumulativen Massenmittel der Molmasse \bar{M}_w sind in der Tabelle 6-8 aufgeführt, in welcher die Ausgangslatices wiederum jeweils als Stufe 0 bezeichnet werden.

Stufe	0	1	2	3	4	5	6	7
Serie 1	1.691	1.659	1.477	1.346	1.276	1.159	0.932	0.952
Serie 2	0.229	1.172	1.862	2.279	2.304	2.156	1.858	1.610
Serie 3	0.229	0.899	1.171	1.067	0.850	0.698	0.625	0.574
Stufe	8	9	10	11	12	13	14	
Serie 1	0.925							
Serie 2	1.545	1.526	1.504	1.506				
Serie 3	0.531	0.556	0.559	0.558	0.564	0.546	0.559	

Tabelle 6-8: Kumulative mittlere Molmassen $\bar{M}_w / (10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ für die Stufenpolymerisationen von Styrol

Die Serie 1 ist dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Molmassen mit zunehmender Stufenzahl abfallen. Dieses deutet auf die Verschiebung des kinetischen Verhaltens von den Charakteristika einer Emulsionspolymerisation in Richtung Massopolymerisation hin. Hingegen durchlaufen die Molmassen in den Serien 2 und 3 ein Maximum. Dieser Effekt liegt darin begründet, daß die eingesetzte 30 nm-Saat durch eine mittlere Molmasse definiert ist, die weit unterhalb der durch die Verwendung der angegebenen Rezepturen erzeugten Molmassen liegt. Deshalb zeigt sich schon für die erste Stufe der Serie 2 ein extremer Anstieg. Für die Serie 3 ergeben sich aufgrund der vierfachen Initiatorkonzentration deutlich geringere Molmassen.

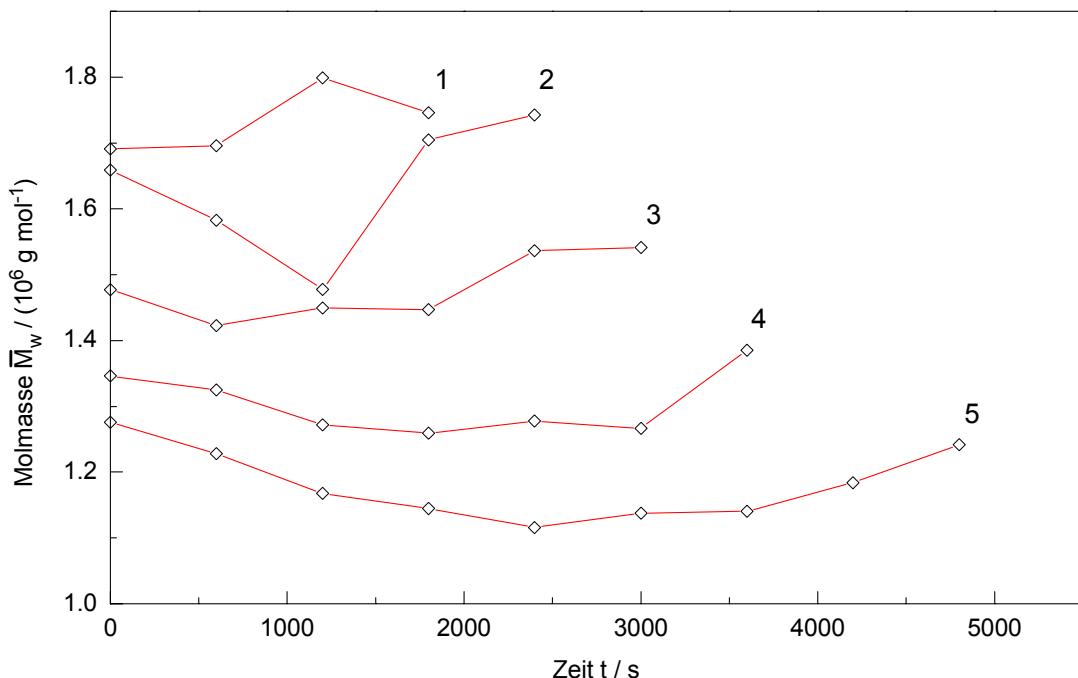


Abbildung 6-8: Zeitabhängigkeit des kumulativen Massenmittels der Molmasse für die Stufen 1 bis 5 der Stufenpolymerisation von Serie 1

Zur Untersuchung der Zeitentwicklung der kumulativen mittleren Molmassen wird basierend auf der 75 nm-Saat eine zu der Serie 1 analoge und aus fünf Zyklen bestehende Stufenpolymerisation durchgeführt. Während der einzelnen Polymerisationen werden in Zeitabständen von jeweils 10 Minuten Proben aus dem Reaktor

entnommen. Durch die Zugabe von Hydrochinon bei einer gleichzeitigen Abkühlung wird die Reaktion abgebrochen. Die Proben werden mittels der GPC analysiert.

Die Abbildung 6-8 gibt den Verlauf des kumulativen Massenmittels \overline{M}_w in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer für alle fünf aufeinanderfolgenden Stufen wieder. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tabelle 6-8 lässt sich feststellen, daß die Molmassen mit zunehmender Stufenzahl geringer werden. Alle Kurven zeigen im Anfangsbereich einen der Idealkinetik entsprechenden abfallenden Verlauf, bis die mit dem Auftreten des Geleffekts einhergehende Zunahme der Radikallebensdauer zu einem Anstieg der Molmassen führt. Die Verringerung der Monomerkonzentration verbunden mit dem einsetzenden Glaseffekt haben eine erneute Abnahme der Molmassen zur Folge. Eine exakte quantitative Erfassung der Maximalwerte ist aufgrund einer zu geringen Meßwertdichte nicht möglich.

6.3.2. Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum

Polymerisationen, bei denen Latexteilchen unterschiedlicher Größe um das vorhandene Monomer konkurrieren, sollen Aufschluß darüber geben, welche der beiden Spezies das größere Partikelwachstum erfährt. Zudem beinhalten derartige Ergebnisse auch Informationen zur Zeitentwicklung der Teilchengrößenverteilung einer monodispersen Saat.

Zur Untersuchung des Konkurrenzwachstums wird eine Stufenpolymerisation durchgeführt, für die als Ausgangslatex eine Mischung zweier Saaten mit unterschiedlicher Teilchengröße im Verhältnis 1:1 ihren Einsatz findet. Bei gleichem Feststoffgehalt beider Saaten sind damit die Gesamtmasse von kleinen und großen Partikeln im Ansatz identisch. Die Polymerisationen erfolgen gemäß der in der Tabelle 6-2 angegebenen und für die Synthese der Serie 1 verwendeten Rezeptur, wobei die zuzugebenden Emulgatormengen durch eine Halbierung und eine anschließende Addition der in der Tabelle 6-3 aufgeführten Massen für die beiden entsprechenden Einzelstufen berechnet werden.

Die Wahl der Ausgangslatices orientiert sich hinsichtlich der Analytik an der Forderung, eine eindeutige Trennung beider Teilchensorten der synthetisierten, bimodalen Saaten zu erzielen. Die Separation ist gewährleistet, wenn die mittleren Teilchendurchmesser beider Saaten ausreichend differieren und die Verteilungen möglichst schmal sind. Deshalb werden die bei der Serie 1 synthetisierten Saaten 1 und 4 vermischt, um auf diese Mischung in einer als Serie 4 bezeichneten Sequenz dreimal aufzupolymerisieren. Die Abbildung 6-9 stellt die bei der Synthese dieser Serie erhaltenen Wärmestromkurven dar. Für vergleichende Betrachtungen sind zusätzlich die zu den Stufen 1 bis 5 gehörigen Wärmestromkurven der Serie 1 eingefügt.

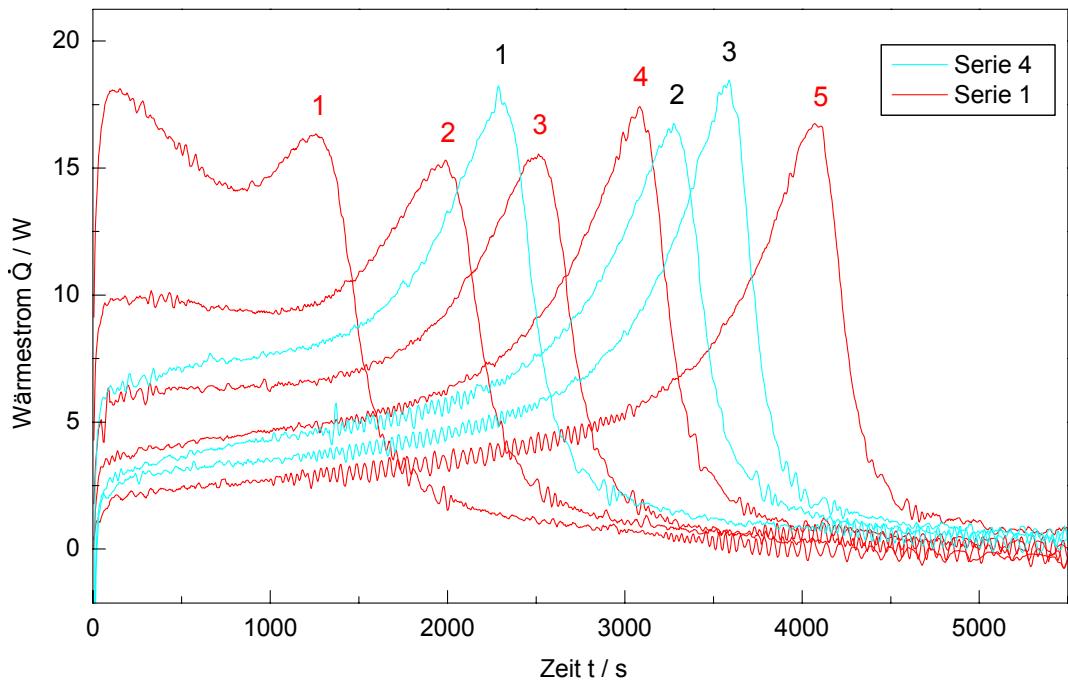
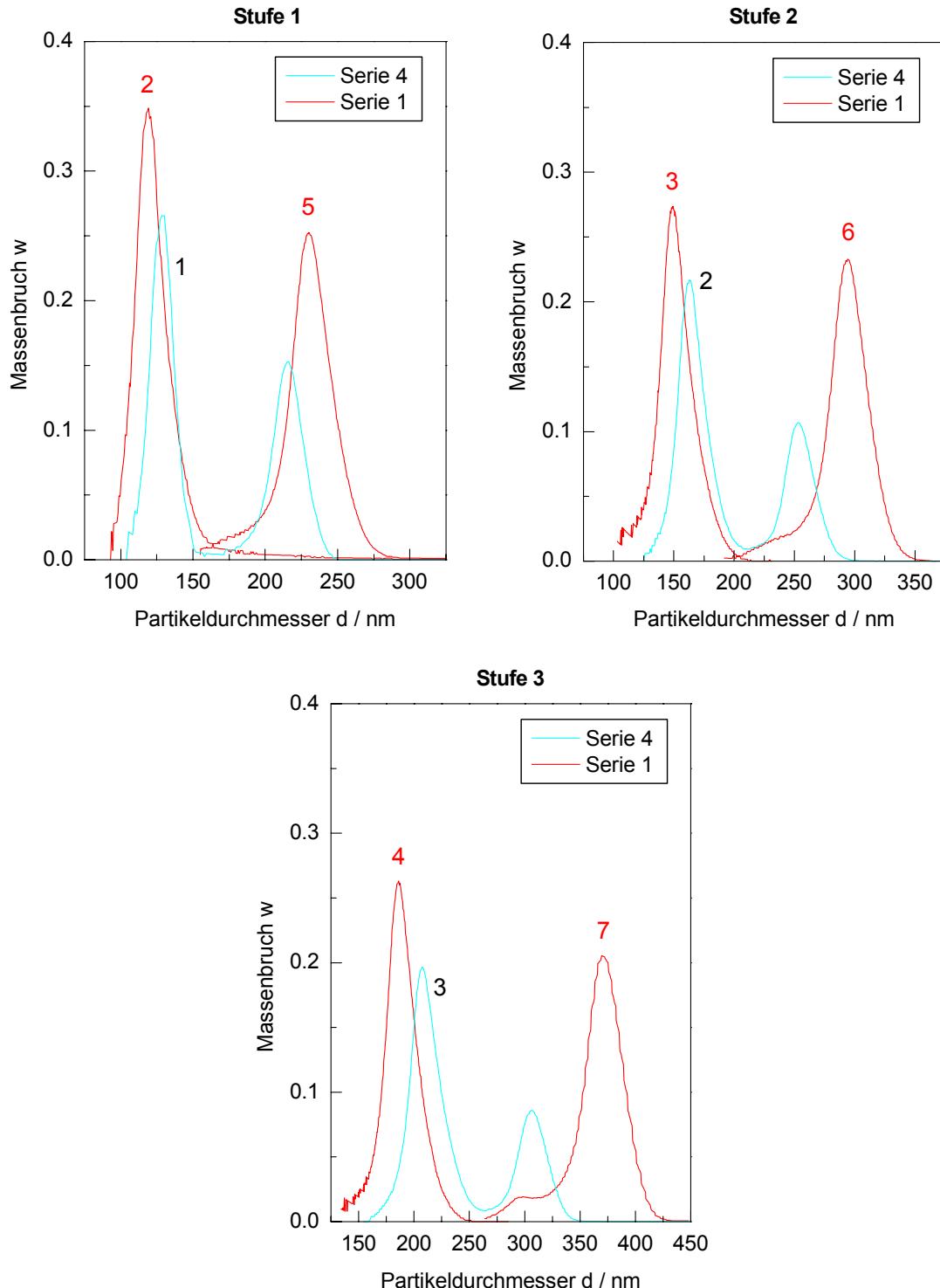


Abbildung 6-9: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol zum Konkurrenzwachstum Serie 4 (Saat: 95 nm + 190 nm [$m_{95}/m_{190} = 1$], $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹, $m_P/m_M = 1$)

Es zeigt sich, daß die Wärmestromkurven der Stufen 1 und 2 der Serie 4 bezüglich der Polymerisationsdauer mit den Wärmestromkurven der Stufe 3 bzw. 4 der Serie 1 korrespondieren. Die Ursache für die Übereinstimmung ergibt sich daraus, daß die Teilchenzahlen der Stufen 1 bis 3 der Serie 4 annähernd identisch mit den Teilchenzahlen der Stufen 3 bis 5 der Serie 1 sind. Deshalb besitzen auch die zugehörigen Anfangswärmeströme jeweils dieselbe Größenordnung. Jedoch weisen die Wärmestromkurven der Polymerisationen zum Konkurrenzwachstum trotz des achtfachen Überschusses an kleinen Partikeln nicht die für geringe Latexteilchendurchmesser charakteristische Abnahme im Anfangsbereich auf. Die ansteigenden Kurvenverläufe belegen die Existenz der großen Latexteilchen, in denen der Geleffekt volumenbedingt früher eintritt. Die dritte Stufe der Serie 4 weist hingegen wiederum die schon in den Serien 1 und 3 beobachtete Beschleunigung im hochstufigen Bereich auf.

In den Abbildungen 6-10 sind die per Scheibenzentrifuge ermittelten differentiellen Durchmesserverteilungen der Stufen 1 bis 3 der Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum in normierter Form dargestellt. Zur Ermöglichung eines direkten Vergleichs sind jeweils zusätzlich die Verteilungen der beiden entsprechenden Saaten der Serie 1 hinzugefügt. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß die beiden Peaks der bimodalen Verteilung hinsichtlich ihrer Lage nicht mit den Peaks der entsprechenden zwei Einzelstufen übereinstimmen. Dabei verschiebt sich der die kleinen Teilchen beschreibende Peak relativ zu dem zugehörigen Peak der vergleichbaren monodispersen Saat mit zunehmender Stufenzahl zu größeren Teilchendurchmessern. Der die großen Partikel repräsentierende Peak zeigt die umgekehrte Tendenz, indem er sich bezüglich der vergleichbaren monomodalen Verteilung zu kleineren

Durchmessern verlagert. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die kleinen Teilchen vergleichsweise stark wachsen, während die großen entsprechend zurückbleiben. Damit laufen die beiden Peaks der bimodalen Verteilung mit zunehmender Stufenzahl aufeinander zu.



Abbildungen 6-10: Vergleich der differentiellen Durchmesserverteilungen der Stufen 1 bis 3 der Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum Serie 4 mit entsprechenden Stufen der Serie 1

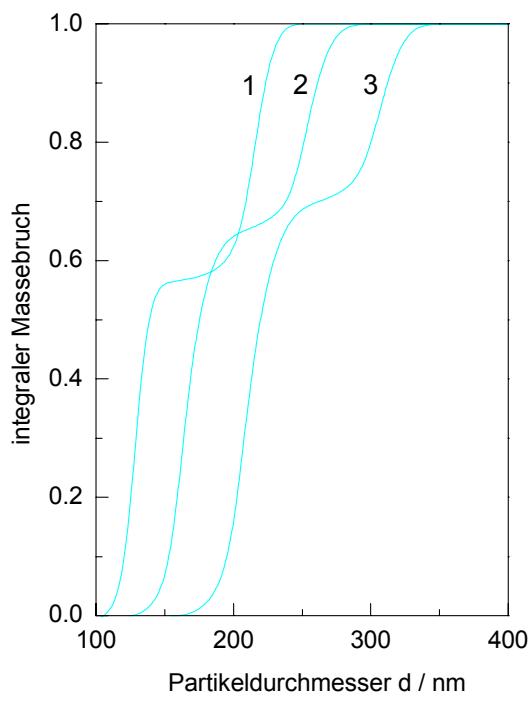


Abbildung 6-11: Kumulative Durchmesserverteilungen für die Stufen 1 bis 3 der Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum Serie 4

Dieser Effekt kann anhand der Abbildung 6-11, in welcher die zu den drei Stufen der Serie 4 gehörigen kumulativen Teilchengrößenverteilungen dargestellt sind, erklärt werden. So ist zu beobachten, daß sich die Wendepunkte der integralen Kurven mit steigender Stufenzahl zu höheren Massenbrüchen verschieben. Weil folglich in jeder Stufe mehr als 50 % des Monomers in den kleinen Teilchen umgesetzt wird, muß während der einzelnen Polymerisationen ein Monomertransfer von den großen zu den kleinen Partikeln stattfinden. Die Ursache für diesen Transfer liegt darin begründet, daß die kleinen Teilchen pro Zeiteinheit stets die größere Konzentrationsdifferenz erfahren. Die daraus resultierende geringere Monomerkonzentration wird fortlaufend zu Lasten der großen Partikel ausgeglichen. Weil dabei die kleinen Teilchen zahlenmäßig in einem achtfachen Überschuß vorliegen, ist die Änderung des Gesamtvolumens aller kleinen Latexteilchen größer als die Änderung des Gesamtvolumens der großen Partikel. Die Beschleunigung der Reaktion in den großen Teilchen durch thermodynamische sowie kinetische Effekte wirkt dem Monomertransfer und dem in der Gesamtheit aller kleinen Partikel erzielten Umsatz entgegen. Diese experimentellen Ergebnisse stützen die in dem Kapitel 5.6.1.7 dargelegten Interpretationen.

Zur Bestätigung dieser Aussagen sind in den Spalten 2 und 3 der Tabelle 6-9 die mit der Scheibenzentrifuge bzw. der Fluß-FFF ermittelten Teilchendurchmesser der Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum aufgeführt. In der fünften Spalte werden diesen Werten die zu den entsprechenden Einzelstufen der Serie 1 gehörigen und per Scheibenzentrifuge bestimmten Durchmesser gegenübergestellt, so daß Verfälschungen durch den real niedrigeren Anstieg der Teilchengröße ausgeschlossen

sind. Bei beiden Meßverfahren liegen die mittleren Durchmesser für die kleinen Partikel der bimodalen Saat oberhalb der Werte der vergleichbaren Einzelstufen, für die großen Partikel hingegen sind die Durchmesser jeweils deutlich kleiner.

Serie 4			Serie 1	
Stufe	DC	Fluß-FFF	Stufen	DC
	d / nm	d / nm		d / nm
1	(127 + 212)	(136 + 204)	2 + 5	120 + 222
2	(163 + 251)	(157 + 232)	3 + 6	146 + 284
3	(208 + 304)	-	4 + 7	183 + 358

Tabelle 6-9: Vergleich der mittleren Teilchendurchmesser für entsprechende Stufen der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 1 und 4

6.3.3. Polymerisation mit Start in der Teilchenwachstumsphase

Rezepturen

Ausgehend von der Grundrezeptur der Stufenpolymerisation wird der Reaktionsstart durch eine drastische Reduzierung des Massenverhältnis von Polymer zu Monomer in das Intervall II verschoben. Zur Erfassung möglichst variabler Bedingungen werden insgesamt vier Serien erstellt: Die Serien 5 und 6 beruhen auf der Saat A mit einem Partikeldurchmesser von 78 nm. Während die Synthese der Serie 5 mit einfacher Initiatorkonzentration erfolgt, wird die Menge des zugefügten Initiators für die Darstellung der Serie 6 verdoppelt. Für die Synthese der Serie 7 mit einfacher Initiatorkonzentration wird die zu der Stufe 2 der Stufenpolymerisation Serie 1 gehörige Saat eingesetzt, deren Latexteilchen einen Durchmesser von 120 nm besitzen. Die Grundlage für die Darstellung der Serie 8 bildet die Saat B mit einem Teilchendurchmesser von 56 nm und einem kumulativen massenmittleren Molmasse von $1.854 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Initiatorkonzentration wird für die Synthese dieser Serie vervierfacht.

Innerhalb dieser vier Serien erfolgt eine Variation des Massenverhältnis von Polymer zu Monomer. Dabei werden jeweils 10 g Polymer eingesetzt, während die Masse des Monomers in vier Schritten, beginnend mit 40 g in dem ersten Versuch der Serie, um je 20 g gesteigert wird. Die Polymerisationen werden in Abhängigkeit von der gewählten Initiatorkonzentration gemäß der in der Tabelle 6-10 angegebenen, allgemeinen Rezepturen durchgeführt. Weil sämtliche verwendete Ausgangslatrices denselben Feststoffgehalt aufweisen, können für alle Serien identische Saatmengen eingewogen werden. Entsprechend der zu erwartenden Flächenzuwächse der Latexteilchen werden in Abhängigkeit von der eingesetzten Saat und dem Polymer-Monomer-Massenverhältnis die in der Tabelle 6-11 aufgeführten Emulgatormengen zugegeben.

	1 · I	2 · I	4 · I
Wasser	325 g	325 g	325 g
Styrol	siehe Tabelle 6-11	siehe Tabelle 6-11	siehe Tabelle 6-11
Saat	60 g	60 g	60 g
Aerosol MA-80	siehe Tabelle 6-11	siehe Tabelle 6-11	siehe Tabelle 6-11
NaHCO_3	0.404 g	0.521 g	0.755 g
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.166 g	0.332 g	0.664 g

Tabelle 6-10: Allgemeine Rezepturen für die Emulsionspolymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration

m_P / m_M	Styrol	Aerosol MA-80		
		Saat 56 nm	Saat 78 nm	Saat 120 nm
1/4	40 g	1.000 g	1.002 g	0.851 g
1/6	60 g	1.487 g	1.518 g	1.175 g
1/8	80 g	1.855 g	1.985 g	1.465 g
1/10	100 g	2.196 g	2.418 g	1.736 g

Tabelle 6-11: Monomermenge und Emulgatorzugabe in Abhängigkeit von dem Teilchendurchmesser des Ausgangslatex für die Emulsionspolymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II

Experimente

Um den Einfluß der Initiatorkonzentration auf den Reaktionsverlauf zu verdeutlichen, sind in der Abbildung 6-12 die Wärmestromkurven der Serien 5 und 6 dargestellt.

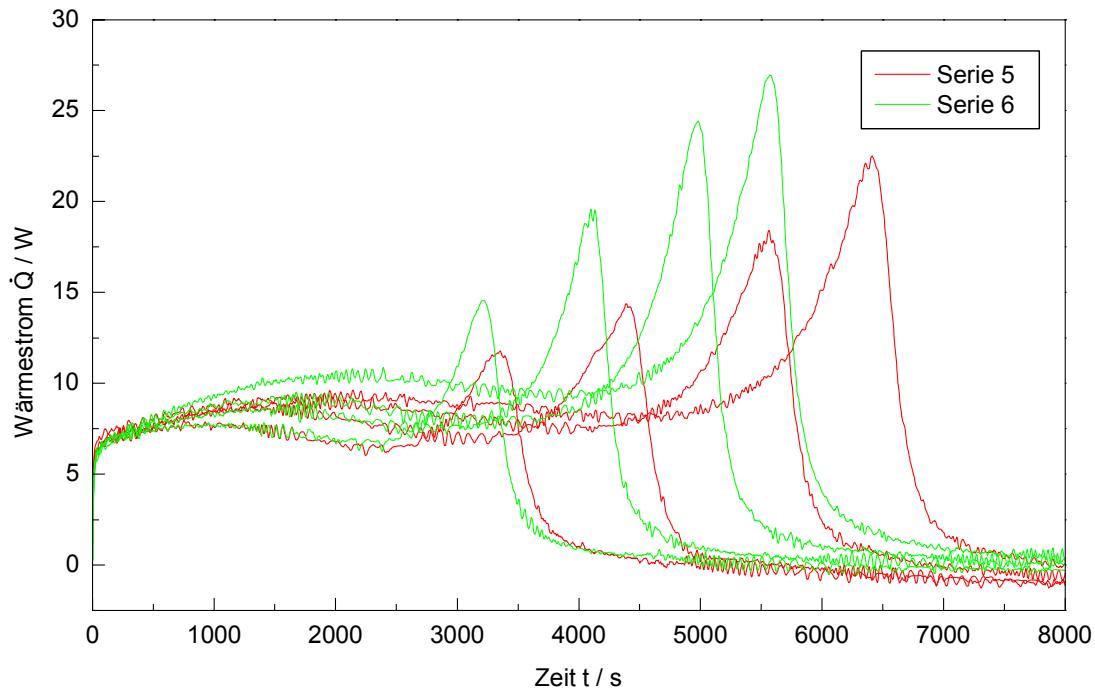


Abbildung 6-12: Wärmestromkurven der Serie 5 (Saat: $d = 78 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Serie 6 (Saat: $d = 78 \text{ nm}$, $I_0 = 3.656 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) von Styrol

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß der Geleffekt in beiden Serien mit sinkendem Polymer-Monomer-Massenverhältnis zunimmt. Diese Beobachtung ist auf die Abhängigkeit des Geleffekts von der Teilchengröße zurückzuführen. In dem Intervall II liegen die durch die Variation der Initiatorkonzentration verursachten Abweichungen einander entsprechender Wärmestromkurven der beiden Serien in derselben Größenordnung wie die Differenzen der Kurven einer zusammengehörigen Sequenz. Folglich sind in diesem Bereich annähernd die Bedingungen des Falls 2 der Smith-Ewart-Theorie eingestellt. Die Verdopplung der Initiatorkonzentration wirkt sich erst im Bereich des Geleffekts stark aus, so daß die Ergebnisse des Vergleichs der Stufenpolymerisationen Serie 2 und 3 bestätigt werden. Die Differenzen zwischen korrespondierenden Kurven der Serien 5 und 6 werden mit abfallendem Polymer-Monomer-Verhältnis und infolgedessen mit wachsender Teilchengröße zunehmend ausgeprägter. Dabei weichen nicht nur die Zeitpunkte für das Einsetzen des Gel-effekts immer stärker voneinander ab, sondern die Unterschiede der maximalen Wärmeströme einander entsprechender Stufen werden ebenso stetig größer. Die Serie 6 ist damit durch einen vergleichsweise stärkeren volumenbedingten Anstieg der Wahrscheinlichkeit für die Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen charakterisiert.

m_P / m_M	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	Serie 5		Serie 6	
		d_n / nm	$\bar{M}_w / (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	d_n / nm	$\bar{M}_w / (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
1/4	133	129	$1.303\cdot 10^6$	124	$0.875\cdot 10^6$
1/6	149	144	$1.579\cdot 10^6$	142	$1.017\cdot 10^6$
1/8	162	154	$1.678\cdot 10^6$	157	$1.191\cdot 10^6$
1/10	173	159	$1.983\cdot 10^6$	159	$1.212\cdot 10^6$

Tabelle 6-12: Mittlere Teilchendurchmesser und kumulative mittlere Molmassen für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 und 6

In der Tabelle 6-12 sind die mittleren Teilchendurchmesser sowie die kumulativen Massenmittel \bar{M}_w der Serien 5 und 6 einander gegenübergestellt und zusätzlich zum Vergleich die theoretischen Partikeldurchmesser eingefügt. Für große Polymer-Monomer-Massenverhältnisse wird in beiden Serien eine gute Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Durchmessern erzielt, jedoch bleibt der gemessene Teilchendurchmesser bei größer werdender Monomermenge hinter dem theoretischen Wert zurück. Die kumulativen mittleren Molmassen nehmen in beiden Serien mit sinkendem Polymer-Monomer-Verhältnis und steigender Ausprägung des Geleffekts zu, wobei die Molmassen der Serie 6 aufgrund der doppelten Initiatorkonzentration deutlich unterhalb der die Serie 5 charakterisierenden Werte liegen.

Die Abbildung 6-13 zeigt einen Vergleich der Wärmestromkurven der Serien 5, 7 und 8 unter der Variation der Teilchengröße des Ausgangslatex. Die Initiatorkonzentrationen der Serien 5 und 7 sind identisch. Hingegen wird für die Serie 8 eine vierfache Initiatorkonzentration gewählt, um das bei der Stufenpolymerisation Serie 2

in dem niederstufigen Bereich aufgetretene Problem auszuschließen und eine ausreichende Versorgung der Latexteilchen mit Radikalen zu gewährleisten. Damit ist bezüglich der Serie 8 nur ein qualitativer Vergleich möglich.

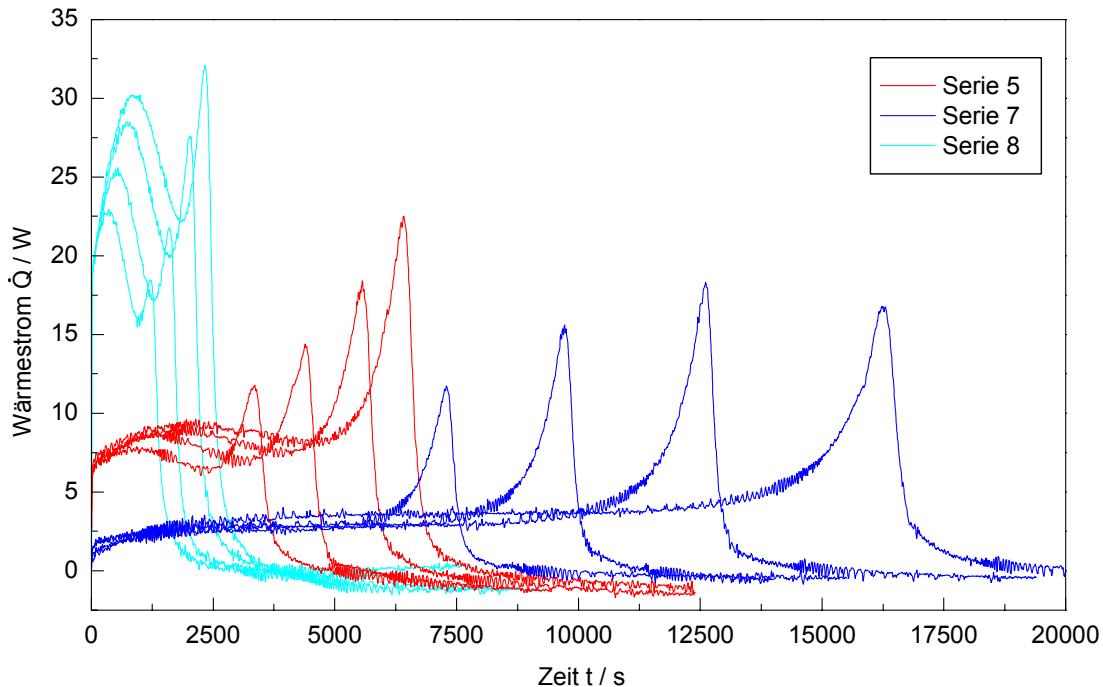


Abbildung 6-13: Wärmestromkurven der Serie 5 (Saat: $d = 78 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), Serie 7 (Saat: $d = 120 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Serie 8 (Saat: $d = 56 \text{ nm}$, $I_0 = 7.313 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Polymerisationen mit zunehmendem Teilchendurchmesser des Ausgangslatex und gleichbedeutend mit sinkender Partikelzahl langsamer werden. Diese Beobachtung liegt in der Proportionalität zwischen der Teilchenzahl und der Polymerisationsgeschwindigkeit begründet. Hingegen ist der Geleffekt mit wachsendem Partikeldurchmesser des Saatlatex zunehmend stärker ausgeprägt. Gleichzeitig wird der Abfall des Wärmestroms nach dem Eintritt in das Intervall III immer schwächer, bis er für die Serie 7 praktisch nicht mehr zu beobachten ist. So weisen die einzelnen Wärmestromkurven der Serie 7 aufgrund der Kontrolle durch das Quellungsgleichgewicht einen ausgedehnten Bereich mit nahezu konstanter und quasi identischer Reaktionsgeschwindigkeit auf. Allerdings zeigt die Wärmestromkurve der vierten Polymerisation dieser Serie einen zu geringen Geleffekt, der gleichzeitig zu spät einsetzt. Die Wärmestromkurven der Serie 8 weichen im Bereich des Intervalls II von dem idealkinetischen, konstanten Verlauf deutlich ab.

In der Tabelle 6-13 sind die zahlenmittleren Teilchendurchmesser, die theoretischen Durchmesser sowie die kumulativen mittleren Molmassen der Serien 7 und 8 aufgeführt. Die theoretischen Partikeldurchmesser überschreiten die experimentellen Werte in beiden Serien deutlich. Diese Differenzen können durch Polymerablagerungen an der Reaktorwandung oder durch eine Teilchenneubildung, die allerdings mit der vorhandenen Analytik nicht nachweisbar ist, verursacht sein. Innerhalb der Serien zeigt sich jeweils wiederum ein Anstieg der kumulativen mittleren Molmassen

mit fallendem Massenverhältnis von Polymer zu Monomer infolge des mit wachsender Teilchengröße zunehmend ausgeprägteren Geleffekts.

m_p / m_M	Serie 7			Serie 8		
	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	d_n / nm	$\bar{M}_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	d_n / nm	$\bar{M}_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
1/4	205	178	$0.924 \cdot 10^6$	96	87	$0.877 \cdot 10^6$
1/6	230	207	$1.125 \cdot 10^6$	107	96	$1.038 \cdot 10^6$
1/8	250	214	$1.223 \cdot 10^6$	116	99	$1.026 \cdot 10^6$
1/10	267	237	$1.189 \cdot 10^6$	125	105	$1.207 \cdot 10^6$

Tabelle 6-13: Mittlere Teilchendurchmesser und kumulative mittlere Molmassen für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serien 7 und 8

6.4. Versuche zur Emulsionspolymerisation von *n*-BMA

Die Emulsionspolymerisation von *n*-BMA erweist sich in ihrer Durchführung im Vergleich zu der Styrol-Polymerisation als wesentlich problematischer. So ist eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nur durch einen sehr hohen experimentellen Aufwand einschließlich sorgfältigster Vorbereitung der Materialien zu erreichen. Diese Problematik resultiert in erster Linie aus zwei Beobachtungen: Einerseits wird eine extreme Empfindlichkeit des Monomers gegenüber Inhibitoren deutlich. Damit bewirken schon geringe Mengen an Sauerstoff im Reaktor eine Verzögerung der gesamten Wärmestromkurve. Andererseits führen Spuren von Restinitiator in den Saaten wegen der hohen Wachstumsgeschwindigkeitskonstante des Monomers zu einem Start der Polymerisation noch vor der eigentlichen Initiatorzugabe. Aufgrund dieser Beobachtungen werden im Vergleich zu der Emulsionspolymerisation von Styrol hinsichtlich der Versuchsdurchführung die folgenden Änderungen vorgenommen:

Die Beschickung des Reaktionsgefäßes erfolgt zunächst unter der Auslassung des Monomers wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber nicht abreaktiertem Initiator. Nach dem Zusammenbau des Kalorimeters wird der Reaktor bis zur Überschreitung der Reaktionstemperatur aufgeheizt, um den Temperaturverlust durch die nachfolgende Zugabe des Monomers mittels einer Spritze zu kompensieren und damit eine schnelle Annäherung an den stationären Zustand zu gewährleisten. Die Polymerisation startet in Abhängigkeit von der Masse der eingesetzten Saat schon etwa fünf Minuten nach der Zugabe des Monomers, so daß der Initiator innerhalb dieser Zeit zugeführt werden muß. Während der Aufheizphase und der anschließenden Polymerisation wird ein kräftiger Argonstrom aufrechterhalten. Das nachfolgende 18-stündige Rühren des dargestellten Latex bei 85 °C kann dem vorzeitigen Polymerisationsstart bei der darauf aufbauenden Saatpolymerisation nicht entgegenwirken.

Zu Beginn wird eine Rezeptur (Tabelle 6-14) zur Herstellung einer Poly-*n*-butylmethacrylat-Saat mit einer Teilchengröße von 100 nm entwickelt. Diese Saat dient als Ausgangslatex für eine Stufenpolymerisation von *n*-BMA und wird ebenso für eine abschließende Untersuchung der in der Teilchenwachstumsphase startenden Polymerisation eingesetzt.

6.4.1. Stufenpolymerisation

Rezepturen

Auf die synthetisierte 100 nm-Saat wird gemäß der in der Tabelle 6-14 angegebenen Rezeptur schrittweise in sieben Stufen aufpolymerisiert, bis die Latexteilchen eine Größe von 476 nm besitzen. In Analogie zu der Stufenpolymerisation von Styrol erfolgt eine stufenweise Halbierung der Partikelzahl. Zudem beträgt das Massenverhältnis von Polymer zu neu hinzugefügtem Monomer wiederum 1:1, so daß die Polymerisationen ausschließlich in der Monomerverarmungsphase ablaufen. Den Oberflächenzuwachsen entsprechend wird von der zweiten Stufe an Emulgator zugegeben. Dabei wird für die zweite Stufe in bezug auf die Styrol-Polymerisation von einem Emulgatorüberschuß ausgegangen, welcher daraus resultiert, daß auf der Grundlage einer identischen Emulgatorkonzentration bei der Saatherstellung ein größeres Partikelvolumen entstanden ist.

	Saatherstellung	Stufenpolymerisation	Intervall II
Wasser	450 g	187.5 g	325 g
<i>n</i> -BMA	88.51 g	36.88 g	siehe Tabelle 6-16
Saat	-	224.39 g	60.84 g
Aerosol MA-80	9 g	siehe Tabelle 6-15	siehe Tabelle 6-16
NaHCO ₃	0.563 g	0.234 g	0.404 g
Na ₂ S ₂ O ₈	0.396 g	0.166 g	0.166 g

Tabelle 6-14: Allgemeine Rezepturen für die Saatherstellung, die Stufenpolymerisation und für die Versuche mit Start im Intervall II von *n*-BMA

Stufe	1	2	3	4	5	6	7
MA-80	-	0.338 g	0.633 g	0.507 g	0.405 g	0.320 g	0.270 g

Tabelle 6-15: Emulgatorzugabe für die einzelnen Stufen der Stufenpolymerisation von *n*-BMA

Experimente

Bei der Stufenpolymerisation von *n*-BMA ist das Problem einer vorzeitigen Initiierung stark ausgeprägt, weil aufgrund des Reaktionsbeginns in dem Intervall III entsprechend große Saatmengen eingesetzt werden. Der Polymerisationsstart erweist sich bei den niedrigen Stufen aufgrund der hohen Teilchenzahlen als besonders kritisch.

In der Abbildung 6-14 sind die Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von *n*-BMA dargestellt. Die Reaktionszeiten sind deutlich kürzer als die der Styrol-Stufenpolymerisation mit vergleichbaren Teilchenzahlen.

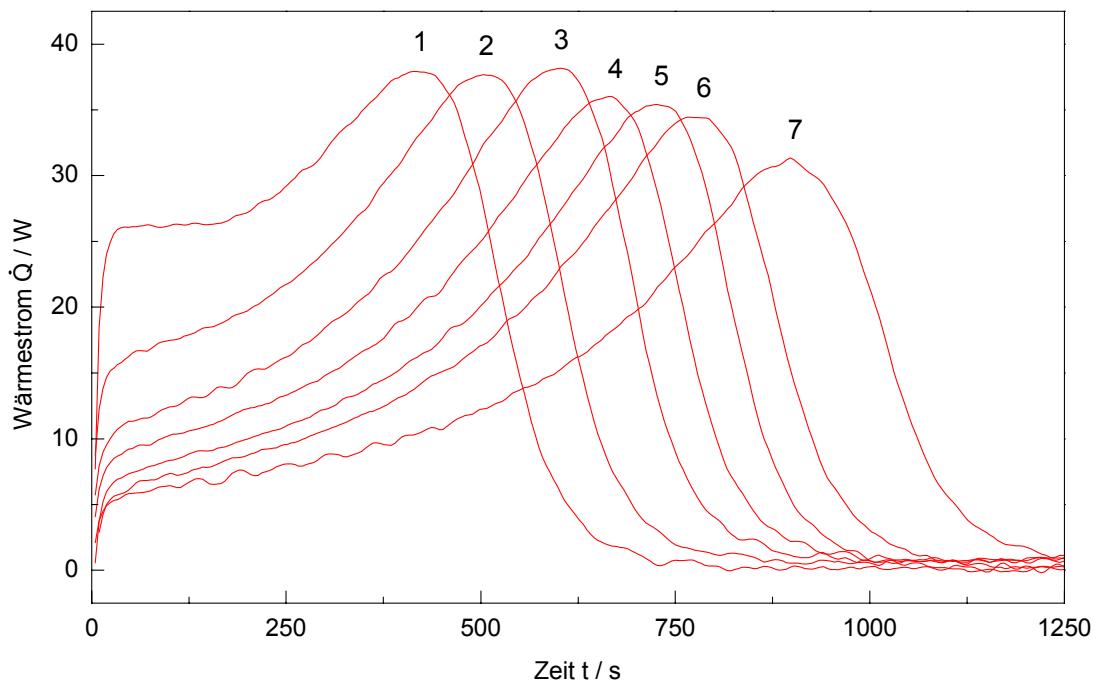


Abbildung 6-14: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von *n*-BMA
(Saat: $d = 100 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $m_P/m_M = 1$)

Die Stufen 1 bis 6 bilden eine gelungene Serie, die die oben beschriebenen Charakteristika aufweist. So ist wiederum ersichtlich, daß die Anfangswärmeströme von Stufe zu Stufe abnehmen und sich damit gleichzeitig die Reaktionszeiten verlängern. Bedingt durch den vergleichsweise großen Teilchendurchmesser des Ausgangslatex von 100 nm wird der idealkinetische, abfallende Verlauf der Kurven von der ersten Stufe an schon im Anfangsbereich durch den Geleffekt kompensiert. Ab der zweiten Stufe ist ein starker Anstieg der Wärmeströme von Reaktionsbeginn an zu beobachten. Die Maxima der Wärmestromkurven liegen annähernd konstant in einem Bereich um 35 W. Die zu der Stufe 7 gehörige Polymerisation ist im Gegensatz zu den Beobachtungen bezüglich des hochstufigen Endes der Stufenpolymerisation von Styrol zu langsam abgelaufen. Diese Abweichung könnte auch durch die Empfindlichkeit des Systems verursacht sein, so daß eine eindeutige Aussage nicht getroffen werden kann. Auf weitere Nachmessung der Stufe 7 ist verzichtet worden, da die Stufen 1 bis 6 als Basis für die Modellrechnungen ausreichend sind.

6.4.2. Polymerisation mit Start in der Teilchenwachstumsphase

Rezepturen

Die innerhalb des Intervalls II startenden Polymerisationen erfolgen nach der in der Tabelle 6-14 angegebenen Rezeptur unter der Variation des Massenverhältnis von Polymer zu Monomer. Dabei werden in Analogie zu den Styrol-Polymerisationen jeweils 10 g Polymer eingesetzt, während die Masse des Monomers beginnend von 40 g in fünf Schritten um jeweils 20 g gesteigert wird.

m_P / m_M	1/4	1/6	1/8	1/10	1/12
<i>n</i> -BMA	40 g	60 g	80 g	100 g	120 g
MA-80	0.324 g	0.661 g	0.967 g	1.251 g	1.518 g

Tabelle 6-16: Monomermenge und Emulgatorzugabe für die einzelnen Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II

Entsprechend der zu erwartenden Flächenzuwächse der Latexteilchen werden die in der Tabelle 6-16 aufgeführten Emulgatormengen zugegeben. Die im Vergleich zu der Stufenpolymerisation kleineren Saatmengen verringern das Problem eines vorzeitigen Polymerisationsstarts merklich.

Experimente

In der Abbildung 6-15 sind die Wärmestromkurven für die in der Teilchenwachstumsphase beginnenden Polymerisationen dargestellt. Sie bilden bezüglich ihrer zeitlichen Verschiebungen und ihrer äquivalenten Verläufe eine gelungene Serie. So sind die Wärmeströme innerhalb der Teilchenwachstumsphase bei sämtlichen Polymerisationen aufgrund der Kontrolle durch das Quellungsgleichgewicht nahezu identisch. Bei dem Eintritt in das Intervall III gehen die Kurven infolge des sich anschließenden starken Geleffekts direkt in einen Anstieg über. Auch diese Serie belegt die ausgeprägte Abhängigkeit des Geleffekts von der Teilchengröße.

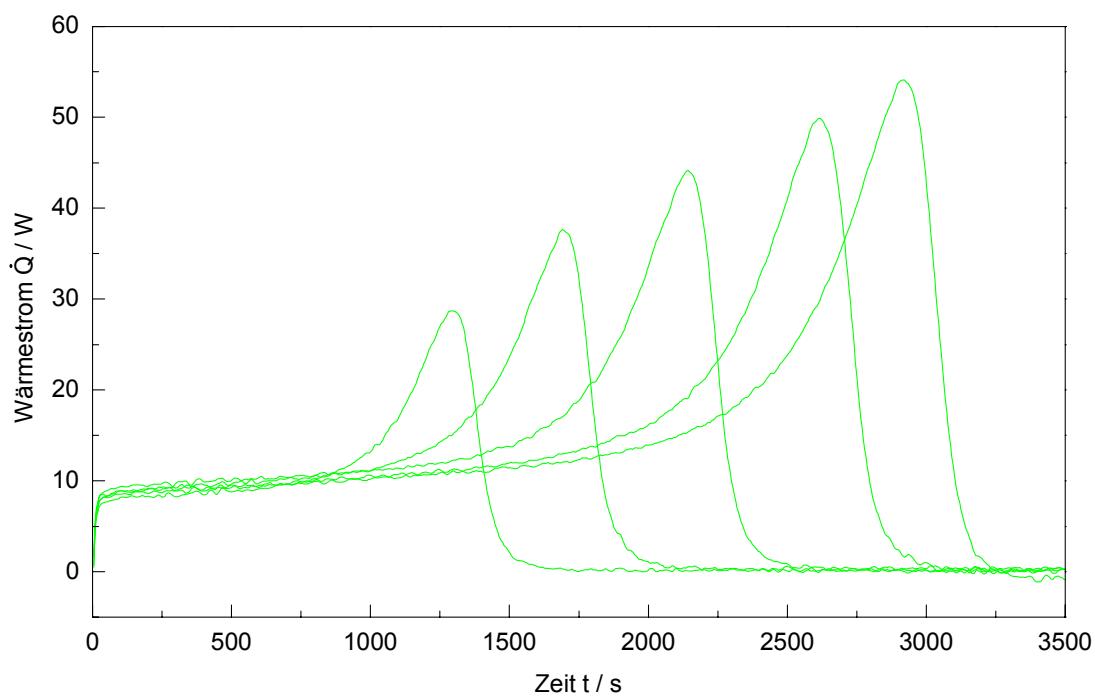


Abbildung 6-15: Wärmestromkurven der Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II
(Saat: $d = 100 \text{ nm}$, $I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Teilchengrößen und Molmassen

Die Latices der Stufenpolymerisation von *n*-BMA sind durch die in der Tabelle 6-17 angegebenen Daten charakterisiert.

Stufe	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	d_n / nm	RB	PD	$\bar{M}_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
0	-	100	0.404	1.066	$2.609 \cdot 10^6$
1	126	126	0.276	1.032	$2.133 \cdot 10^6$
2	159	156	0.256	1.026	$1.778 \cdot 10^6$
3	200	199	0.225	1.020	$1.804 \cdot 10^6$
4	252	250	0.195	1.013	$1.746 \cdot 10^6$
5	317	312	0.169	1.013	$1.812 \cdot 10^6$
6	400	389	0.136	1.010	$1.798 \cdot 10^6$
7	504	476	0.115	1.008	$1.726 \cdot 10^6$

Tabelle 6-17: Mittlere Teilchendurchmesser, Verteilungsbreiten und kumulative mittlere Molmassen für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA

Die Tabelle verdeutlicht die tendenzielle Übereinstimmung der Entwicklung von Teilchengrößen und kumulativen mittleren Molmassen mit den Ergebnissen der drei Stufenpolymerisationen von Styrol. So werden die relativen Breiten der Teilchengrößenverteilungen RB in Analogie zu den Polydispersitäten PD mit zunehmender Stufenzahl geringer. Bis zu der Stufe 5 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Partikeldurchmesser, während bezüglich der beiden höchsten Stufen die realen Durchmesser geringer sind. Die kumulativen Massenmittel \bar{M}_w sinken mit steigender Stufenzahl ab.

Eine analoge Tabelle wird für die Serie von Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase aufgestellt. Mit Ausnahme der Polymerisation unter Verwendung eines Polymer-Monomer-Massenverhältnis von 1/12 zeigt sich eine Konformität der theoretischen und experimentellen Teilchendurchmesser, jedoch sagt die Theorie mit größer werdender Monomermenge im Gegensatz zu der Styrol-Polymerisation ein geringeres Anwachsen der Partikeldurchmesser voraus. Die relativen Verteilungsbreiten und Polydispersitäten nehmen aufgrund einer Erhöhung der Polymerisationsdauer mit sinkendem Polymer-Monomer-Verhältnis zu, gleichzeitig steigen die kumulativen mittleren Molmassen an.

m_P / m_M	$d_{\text{theo}} / \text{nm}$	d_n / nm	RB	PD	$\bar{M}_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
1/4	171	170	0.170	1.018	$1.683 \cdot 10^6$
1/6	191	195	0.215	1.021	$2.211 \cdot 10^6$
1/8	208	213	0.238	1.023	$2.433 \cdot 10^6$
1/10	222	228	0.237	1.026	$2.643 \cdot 10^6$
1/12	235	247	0.307	1.036	$2.797 \cdot 10^6$

Tabelle 6-18: Mittlere Teilchendurchmesser, Verteilungsbreiten und kumulative mittlere Molmassen für die Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II

7. Modellierungsergebnisse und Diskussion

7.1. Anpassungen der Emulsionspolymerisation von Styrol

Für sämtliche Berechnungen zur Emulsionspolymerisation von Styrol werden die im Anhang 9.8.2. aufgelisteten Stoffdaten und kinetischen Konstanten eingesetzt.

7.1.1. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Panke

Stufenpolymerisationen

Zunächst erfolgt auf der Grundlage des Modells von Panke die Anpassung der zur vierten Stufe der Serie 1 gehörigen Wärmestromkurve unter Variation der fünf Parameter $k_{p,D}^0$, V_p^* , k_{TD} , V_t^* und n . Der Parameter C_{RD} wird für diese und auch für alle weiteren Optimierungen als konstant betrachtet und nach einem Vorschlag von Tefera et al.^[54] gleich $1 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ gesetzt. Mit dem erhaltenen Parametersatz werden die Wärmestromkurven der übrigen sieben Stufen simuliert. Die berechneten und gemessenen Wärmestromkurven der Serie 1 sind in der Abbildung 7-1 gegenübergestellt.

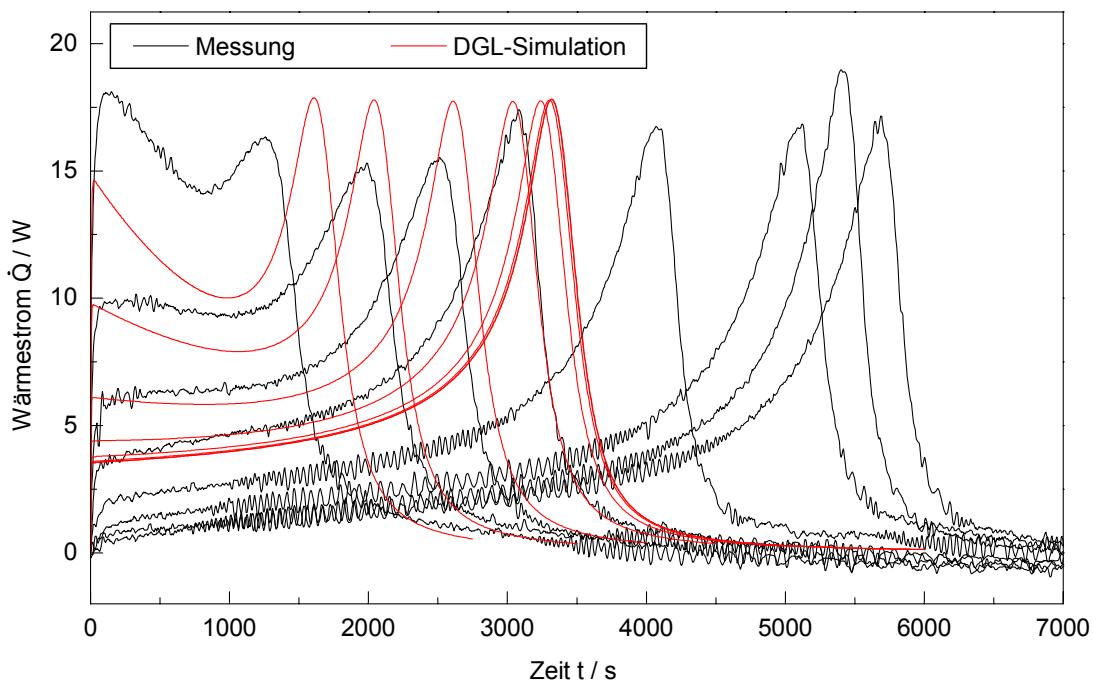


Abbildung 7-1: Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 mit identischem Parametersatz der Stufe 4 nach dem Modell von Panke

Unter der Verwendung des zur vierten Stufe gehörigen Parametersatzes zeigt sich, daß die simulierten Polymerisationen der Stufen 1 bis 3 zu langsam ablaufen. Die für die Stufen 5 bis 8 berechneten Wärmestromkurven nähern sich mit zunehmender Stufenzahl immer weiter an und streben einem Grenzverlauf zu. Die simulierten Reaktionsgeschwindigkeiten nachfolgender Stufen sind viel zu hoch.

Aufgrund dieser Problematik erfolgt für jede Stufe der Serien 1 bis 3 eine individuelle Parameteranpassung. Innerhalb der einzelnen Serien soll die Fehlerminimierung mit dem Ziel vorgenommen werden, mögliche Tendenzen in den Parametern zwecks Erforschung ihrer Volumenabhängigkeit zu erkennen. Weiterhin wird versucht, die Zahl der anzupassenden Parameter zu verringern, indem auf einen Freiheitsgrad bezüglich der Diffusionshemmung der Wachstums- bzw. Übertragungsreaktion verzichtet wird. Damit bietet sich für die Optimierung die folgende Vorgehensweise an:

Für die Stufenpolymerisationen wird anfangs jeweils eine Wärmestromkurve aus dem Mittelfeld angepaßt. Die Anpassungen der übrigen Stufen erfolgen dadurch, daß für die Optimierung jeder vorhergehenden bzw. nachfolgenden Stufe der Parametersatz der Nachbarstufe als Startdatensatz verwendet wird. Für alle Anpassungen der drei Serien wird der für die Stufe 4 der Serie 1 optimierte Parameter V_p^* übernommen und konstant gehalten. Durch eine nachträgliche Anpassung aller fünf Parameter können keine signifikanten Verbesserungen erzielt werden. Eine Aufstellung der angepaßten Parameter sämtlicher Optimierungen sowie der zugehörigen mittleren Fehler befindet sich im Anhang 9.9.1.

Die experimentellen und theoretischen Wärmestromkurven der Stufen 1 bis 8 der Serie 1 sind in der Abbildung 7-2 und die der Stufen 2 bis 11 der Serie 2 in der Abbildung 7-3 einander gegenübergestellt. Für die Serie 3 mit vierfacher Initiatorkonzentration wird die Eintrittskettenlänge z von 3 auf 2.5 reduziert. Die Abbildung 7-4 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Wärmestromkurven der Stufen 2 bis 14 dieser Serie.

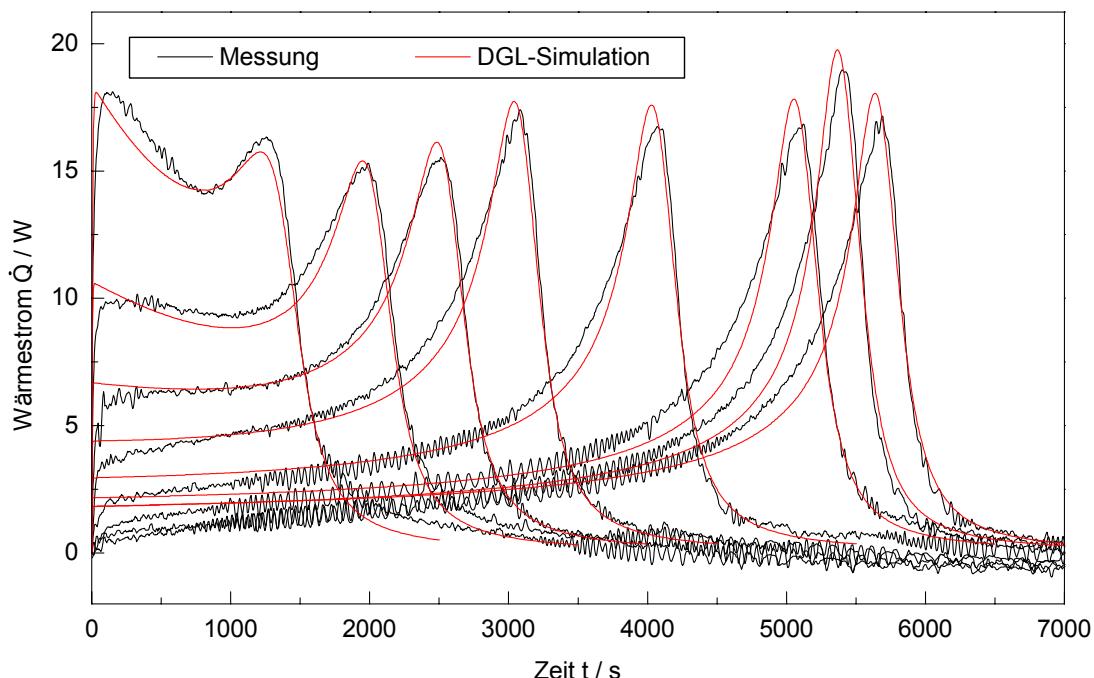


Abbildung 7-2: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

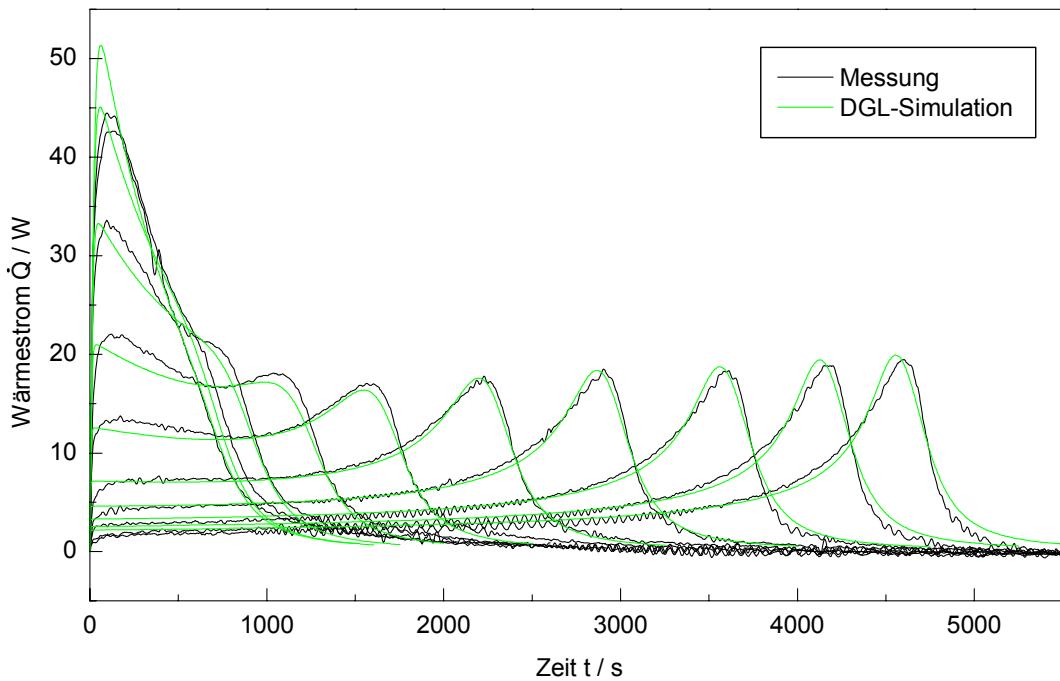


Abbildung 7-3: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke

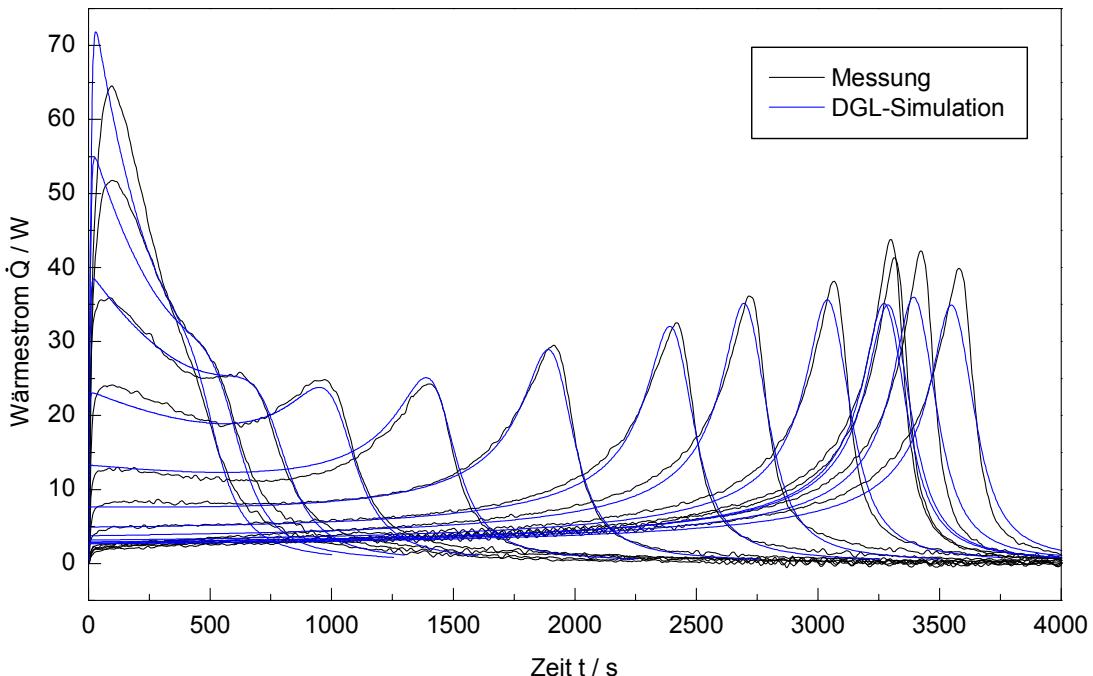


Abbildung 7-4: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Panke

Die kalorimetrisch ermittelten Wärmestromkurven der drei Stufenpolymerisationen können auf der Grundlage des Modells von Panke erfolgreich angepaßt werden. Innerhalb der Serien 2 und 3 führt die unzureichende Dynamik des Kalorimeters für niedrige Stufenzahlen zu Abweichungen zwischen den experimentellen und den simulierten Kurven. Bei den hohen Stufen treten Differenzen der Wärmeströme auf, weil sich das Verhalten des Systems mit zunehmender Teilchengröße der

Massekinetik annähert. Bezuglich der Serie 3 liegen die simulierten maximalen Wärmeströme im Bereich des Geleffekts für die letzten vier Stufen deutlich unter den gemessenen Maximalwerten.

Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter für die Stufenpolymerisationen

In allen drei Serien kann für die Geleffektparameter n und V_t^* eine eindeutige Abhängigkeit von der Teilchengröße nachgewiesen werden, während die beiden Parameter $k_{p,D}^0$ und k_{TD} annähernd konstant sind. In der Abbildung 7-5 ist die Volumenabhängigkeit von n und V_t^* für die Stufen 1 bis 7 der Serie 1 sowie für die Stufen 4 bis 11 der Serien 2 und 3 graphisch verdeutlicht. Die niedrigen Stufen der Serien 2 und 3 bleiben unberücksichtigt, weil die zugehörigen Wärmestromkurven durch die Trägheit des Meßverfahrens verfälscht sind. Die hohen Stufen mit Partikel-durchmessern von über 380 nm werden hingegen aufgrund ihrer Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten einer Stufenpolymerisation außer Acht gelassen.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß zwischen n bzw. V_t^* und dem Logarithmus des Partikelvolumens zu Polymerisationsbeginn jeweils annähernd eine lineare Abhängigkeit besteht. Während der Parameter n mit wachsendem Volumen abnimmt, ist V_t^* durch einen ansteigenden Verlauf gekennzeichnet. Bezuglich der Serien 1 und 2 zeigt sich insbesondere für große Volumina eine bemerkenswert gute Übereinstimmung der jeweiligen optimierten Parameter. Die Parameter der Serie 3 weisen etwas größere Abweichungen auf, deren Ursache vorrangig in der vierfachen Initiatorkonzentration bei einer gleichzeitigen Erniedrigung der Eintrittskettenlänge z liegt.

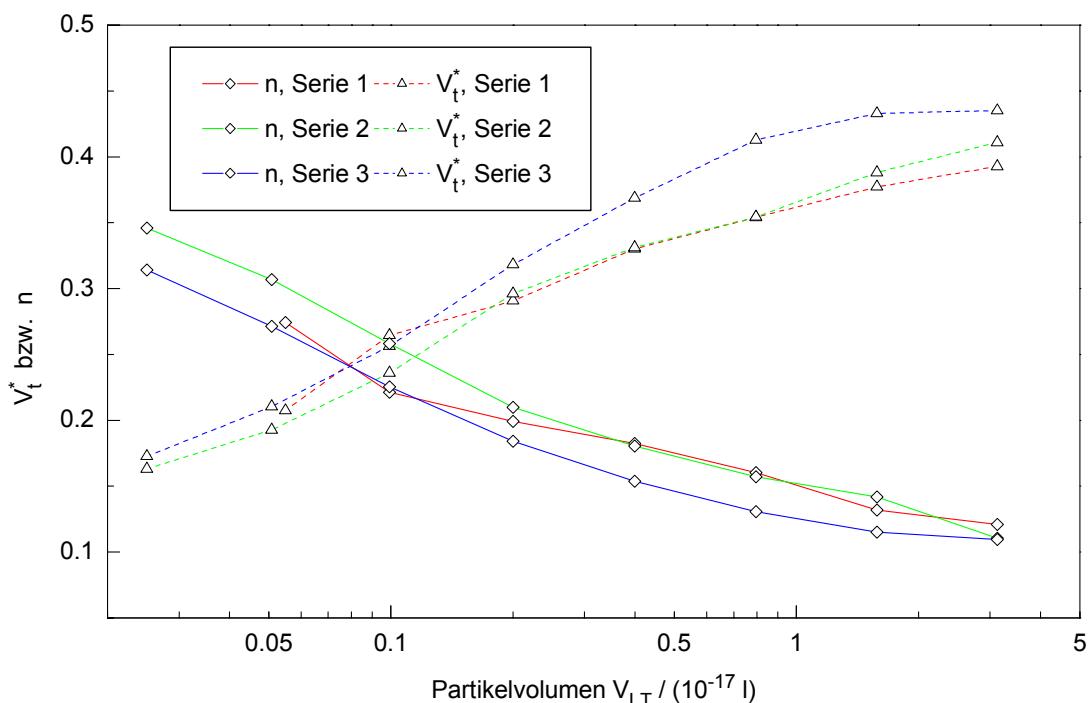


Abbildung 7-5: Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter n und V_t^* für die Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 1, 2 und 3 nach dem Modell von Panke

Die Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter ist nicht zwingend auf den eigentlichen Geleffekt zurückzuführen. Möglicherweise spiegeln sich andere im Modell nicht berücksichtigte teilchengrößeabhängige Effekte in deren Verlauf wider.

Für die Stufenpolymerisation ist eine Zunahme der Selbstbeschleunigung mit steigender Stufenzahl charakteristisch. Der Geschwindigkeitsanstieg wird aber nicht allein durch die Diffusionshemmung der Abbruchreaktion verursacht. Bei der Emulsionspolymerisation ist der Geleffekt mit einer Reihe anderer Effekte verknüpft, die ebenfalls zu einem Anwachsen der mittleren Radikalzahl und damit zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit führen. So vergrößert sich mit zunehmendem Teilchenvolumen die Wahrscheinlichkeit für die Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen, weil sich einerseits die Diffusionswege verlängern, andererseits aber auch die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen zweier Radikale deutlich geringer wird. In Zusammenhang mit der Diffusionshemmung der Abbruchreaktion bei steigender Viskosität der Reaktionsmischung zeigt sich eine gegenseitige Verstärkung der beschriebenen Effekte, so daß die Radikalzahlen im Bereich des Geleffekts mit wachsender Teilchengröße immer deutlicher ansteigen. Auch könnte ein möglicherweise auftretender Surface-Anchoring-Effekt die Selbstbeschleunigung zusätzlich verstärken. Zudem halbiert sich die Partikelzahl von Stufe zu Stufe, so daß zunehmend mehr Radikale pro Zeiteinheit in ein bestimmtes Latexteilchen eintreten, deren Abbruchwahrscheinlichkeit mit wachsendem Teilchendurchmesser immer weiter sinkt. Die Abnahme der Molmassen innerhalb einer Serie führt zwar zu einer Verringerung der Diffusionshemmung und damit des eigentlichen Geleffekts, jedoch beweist die zunehmende Selbstbeschleunigung, daß erst das Zusammenspiel der beschriebenen Effekte ein drastisches Anwachsen der Radikalzahlen zur Folge hat. So ist die Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter möglicherweise darauf zurückzuführen, daß einzelne Effekte sowie deren Verknüpfung nicht oder nur unzureichend im Modellansatz erfaßt sind. Auch eine nicht bzw. falsch beschriebene Teilchengrößeabhängigkeit des Ein- oder Austritts von Radikalen könnte sich in den differierenden Geleffektparametern widerspiegeln.

Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase

Analog zu den Optimierungen der Serien 1 bis 3 erfolgen die Anpassungen der Polymerisationen mit Start im Intervall II unter der Variation der vier Parameter $k_{p,D}^0$, k_{TD} , V_t^* und n . Für den wiederum als invariant betrachteten Parameter V_p^* wird der für die Simulation der Stufenpolymerisationen eingesetzte Wert übernommen. Die Eintrittskettenlänge z wird für die Serie 6 auf 2.7 und für die Serie 8 auf 2.5 reduziert. Alle vier Wärmestromkurven einer Serie werden jeweils ausgehend von demselben Parametersatz angepaßt. Die experimentellen und berechneten Wärmestromkurven der Serien 5 bis 8 sind in den Abbildungen 7-6 bis 7-9 einander gegenübergestellt.

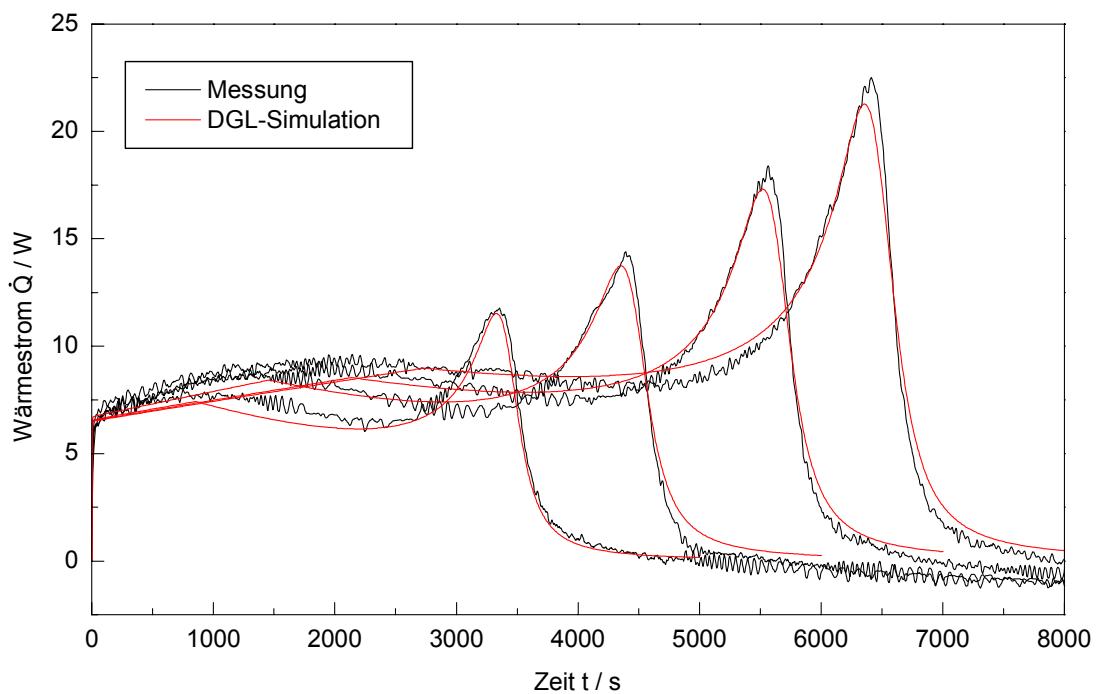


Abbildung 7-6: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Panke

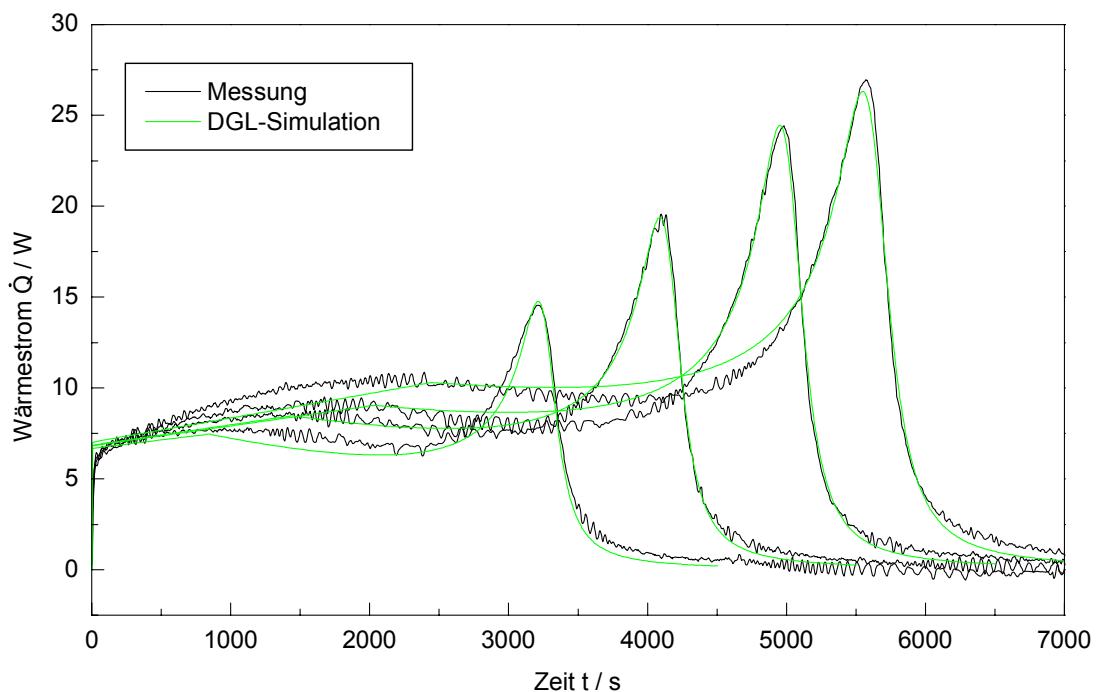


Abbildung 7-7: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 6 nach dem Modell von Panke

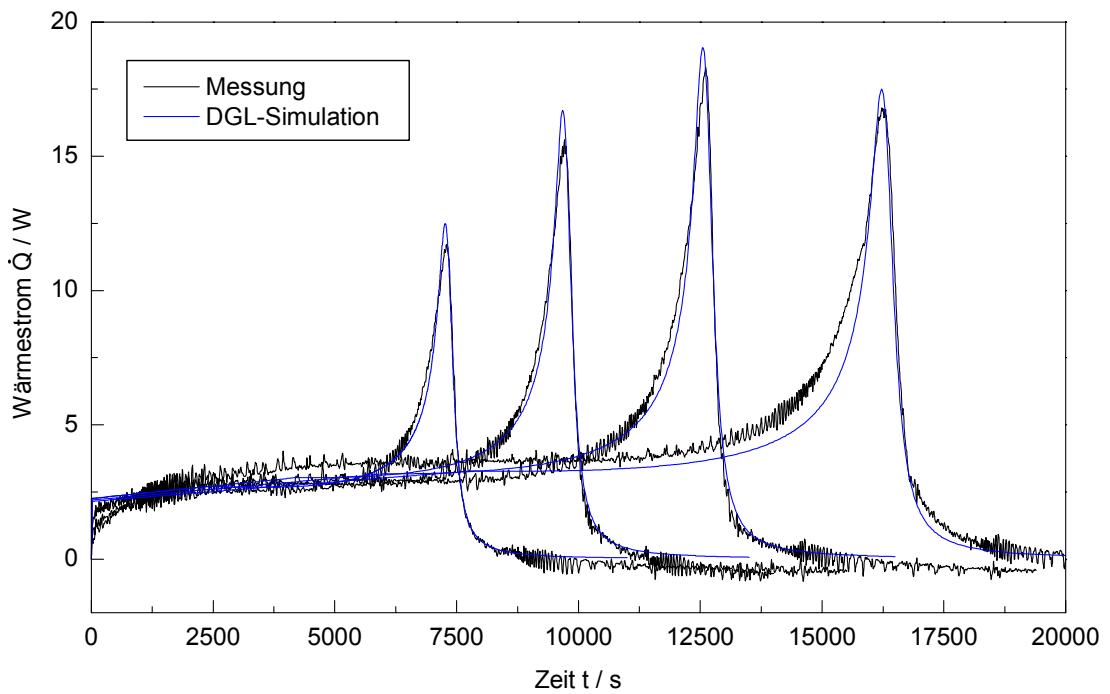


Abbildung 7-8: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7 nach dem Modell von Panke

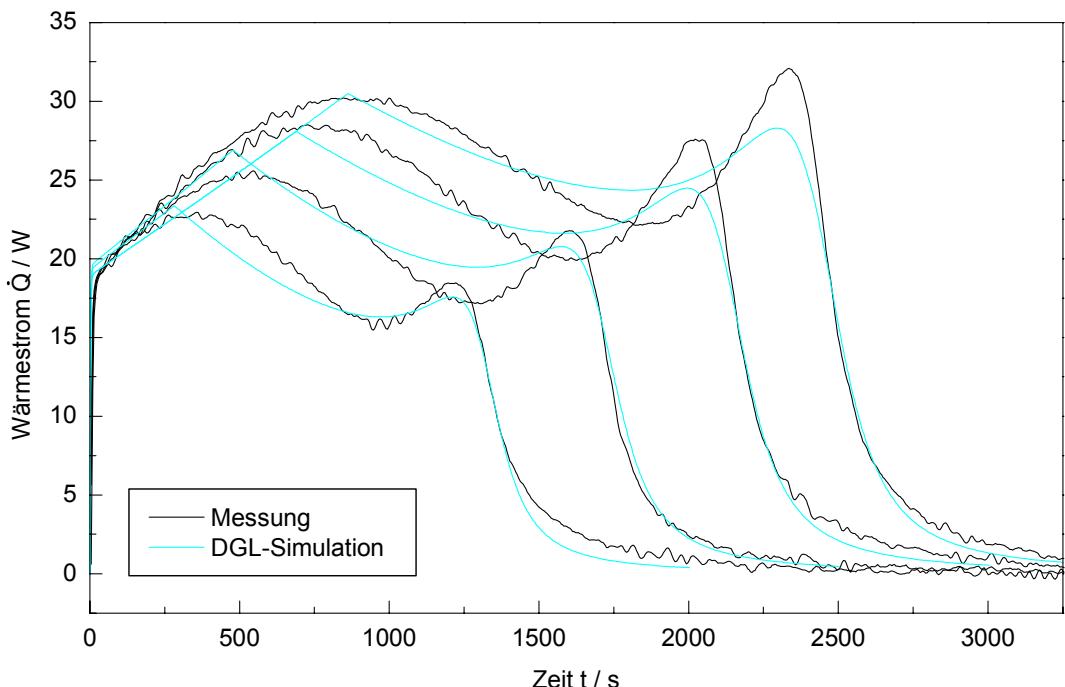


Abbildung 7-9: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 8 nach dem Modell von Panke

Die Wärmestromkurven der Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase können auf der Grundlage des Modells von Panke erfolgreich angepaßt werden. Für die Serien 5 bis 7 zeigt sich insbesondere im Bereich des Geleffekts eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Daten. Der Anstieg des Wärmestroms im Intervall II kann mit dem Modell nachvollzogen werden, auch wenn der real fließende Eintritt in die Monomerverarmungsphase nicht erfaßt wird.

Die Simulation sagt einen annähernd linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich des Intervalls II voraus, bevor durch die abnehmende Monomerkonzentration ein Absinken des Wärmestroms erfolgt. Dies führt zu einem unstetigen Verlauf der simulierten Wärmestromkurve und zu einer Festlegung des Eintrittszeitpunkts in das Intervall III. Damit nimmt die Qualität der Anpassungen umso mehr zu, je idealkinetischer sich die experimentelle Wärmestromkurve im Intervall II verhält. Entsprechend werden die geringsten mittleren Fehler für die Serie 7 und die größten für die Serie 8 erhalten.

Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter für die Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase

Das Problem der Teilchengrößenabhängigkeit der Geleffektparameter zeigt sich ebenso deutlich bei der Polymerisationen mit Start in dem Intervall II. So sind in der Abbildung 7-10 zum einen die Wärmestromkurven der Serie 7 dargestellt, welche mit dem für den ersten Versuch der Serie 5 optimierten Parametersatz berechnet worden sind. Der Zeitrahmen der experimentellen und theoretischen Wärmestromkurven divergiert beträchtlich. Zum anderen sind in dem Diagramm die Wärmestromkurven aufgeführt, die erhalten werden, wenn die Anpassung ausgehend von demselben Parametersatz unter ausschließlicher Variation des Parameters n erfolgt. Mit dieser minimierten Anpassung gelingt eine wesentlich bessere Übereinstimmung von Modell und Experiment, was als ein weiterer Beleg für die Teilchengrößenabhängigkeit des Parameters n gedeutet werden kann.

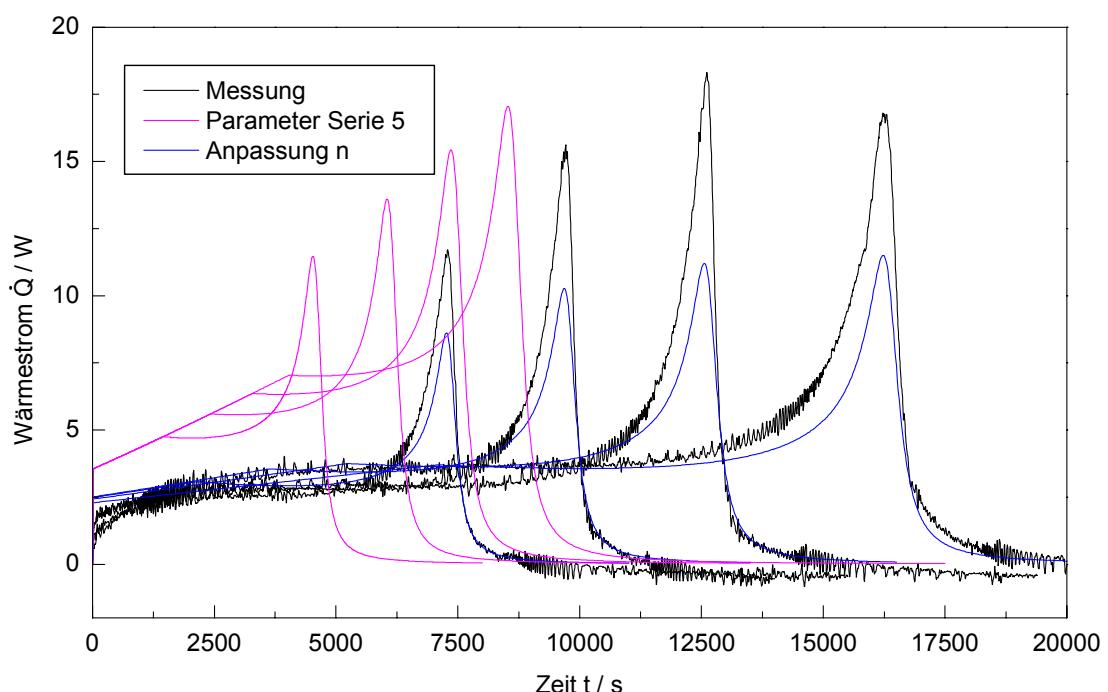


Abbildung 7-10: Wärmestromkurven der Serie 7 mit dem Parametersatz der ersten Polymerisation der Serie 5 mit konstantem sowie differierendem Geleffektparameter n nach dem Modell von Panke

Durch die Konformität beider Wärmeströme innerhalb des Intervalls II ist auch der Zeitrahmen der simulierten Polymerisationen im wesentlichen festgelegt. Im Bereich des Geleffekts zeigen sich allerdings ausgeprägtere Differenzen. Der Parameter n fließt gemäß der Gleichung 5-42 in die Berechnung der Translations- und der Segmentdiffusion ein, so daß die Geschwindigkeiten der beiden Diffusionsarten sowie deren Verhältnis untereinander von dem Partikelvolumen abhängen. Damit stellt sich n als einflußreicher Parameter dar, dessen Optimierung maßgeblich für die Anpassung verantwortlich ist. Hingegen kann durch die alleinige Variation des zweiten teilchengrößenabhängigen Parameters V_t^* keinerlei akzeptable Anpassung erzielt werden, so daß folglich die Veränderung der Geschwindigkeit nur einer Diffusionsart für die Optimierung nicht ausreichend ist.

Aus den bisher gewonnenen Erfahrungen ergibt sich für die weiteren Anpassungen die folgende Vorgehensweise:

- Bei den Hochumsatzmodellen von Buback und Chiu et al. soll auch versucht werden, die Zahl der Glaseffektparameter zu reduzieren. Eine solche Verringerung der Freiheitsgrade kann ein Abdriften der übrigen anzupassenden Parameter verhindern, so daß teilchengrößenabhängige Tendenzen sichtbar werden.
- Für die Stufenpolymerisationen ist zunächst jeweils eine Wärmestromkurve aus dem Mittelfeld anzupassen. Die weiteren Anpassungen erfolgen schrittweise unter Verwendung der optimierten Parameter als Startdaten für benachbarte Stufen. Bei den Polymerisationen mit Start im Intervall II werden alle vier Wärmestromkurven einer Serie jeweils ausgehend von demselben Parametersatz angepaßt.
- Die Eintrittskettenlänge z wird für den Fall einer doppelten Initiatorkonzentration auf 2.7 und bei Vorliegen einer vierfachen Konzentration auf 2.5 reduziert.

7.1.2. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Buback

Für sämtliche Anpassungen auf der Grundlage des Modells von Buback wird der Parameter C_{RD} in Analogie zu den Simulationen mit dem Panke-Modell gleich $1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ gesetzt und konstant gehalten. Der Glaseffektparameter $k_{p,D}^0$ kann durch eine Anpassung der vierten Stufe der Serie 1 ermittelt und ebenso als invariant betrachtet werden. Damit beruhen alle Optimierungen auf der Variation der drei Parameter k_{TD}^0 , k_{SD} und C_η . Eine versuchsweise Anpassung aller fünf Parameter führt zu keiner signifikanten Minimierung der mittleren Fehler. Die angepaßten Parameter sämtlicher Optimierungen sowie der zugehörigen Fehler sind im Anhang 9.9.1. aufgelistet.

Stufenpolymerisationen

Die Abbildungen 7-11 bis 7-13 beinhalten einen Vergleich der experimentellen und simulierten Wärmestromkurven aller Stufen der Serie 1, der Stufen 2 bis 11 der Serie 2 und der Stufen 2 bis 14 der Serie 3.

In allen drei Serien erweisen sich die mit dem Modell von Buback erzielten Anpassungen für niedrige bis mittlere Stufenzahlen als akzeptabel. Allerdings zeigen sich im Bereich des Geleffekts Differenzen, die mit wachsender Stufenummer zunehmen. Da die hohen, schmalen Peaks mit diesem Modell immer unzureichender nachvollzogen werden können, sind die Anpassungen für große Stufenzahlen nicht mehr zufriedenstellend. Besonders prägnant ist dieses Problem in der Serie 3 aufgrund der stark ausgeprägten Selbstbeschleunigung mit Wärmeströmen von über 40 W.

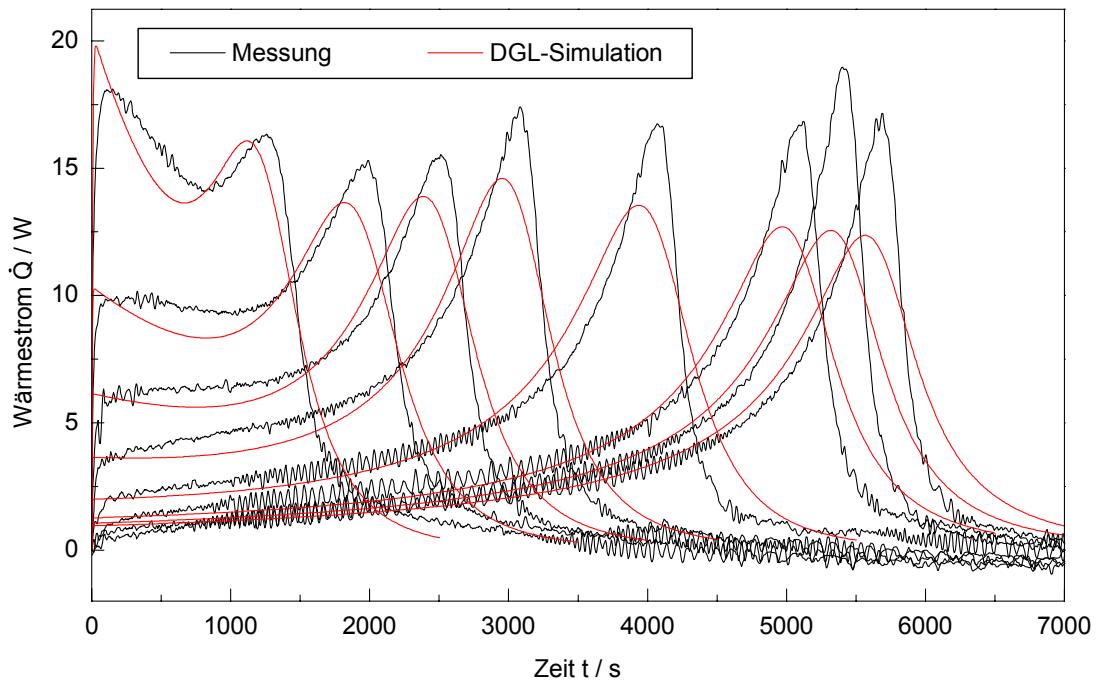


Abbildung 7-11: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback

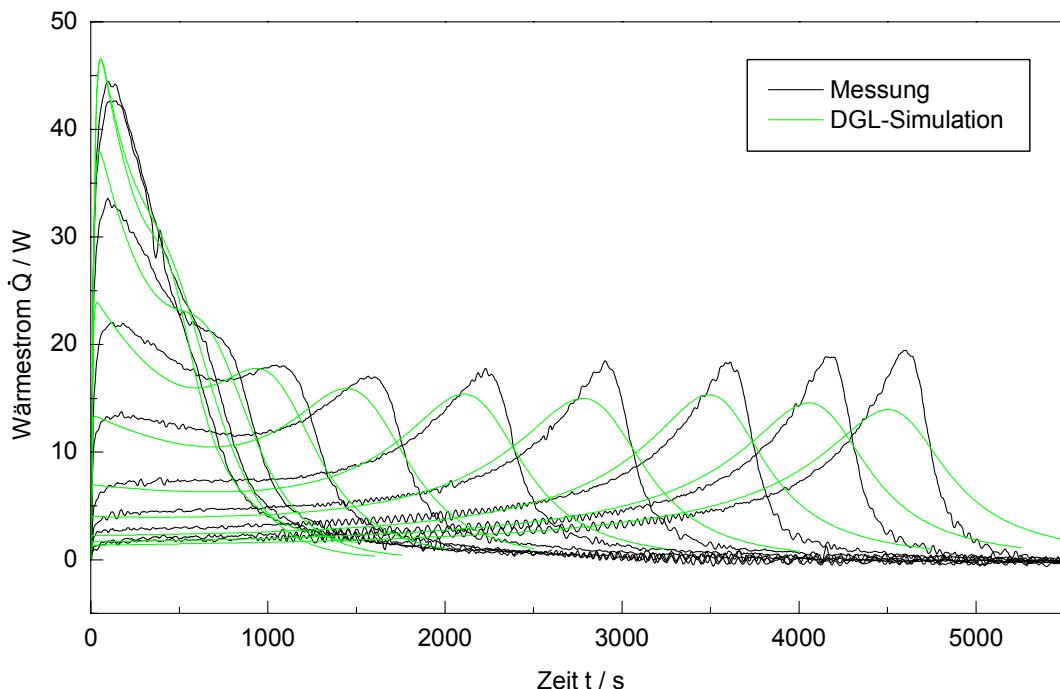


Abbildung 7-12: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Buback

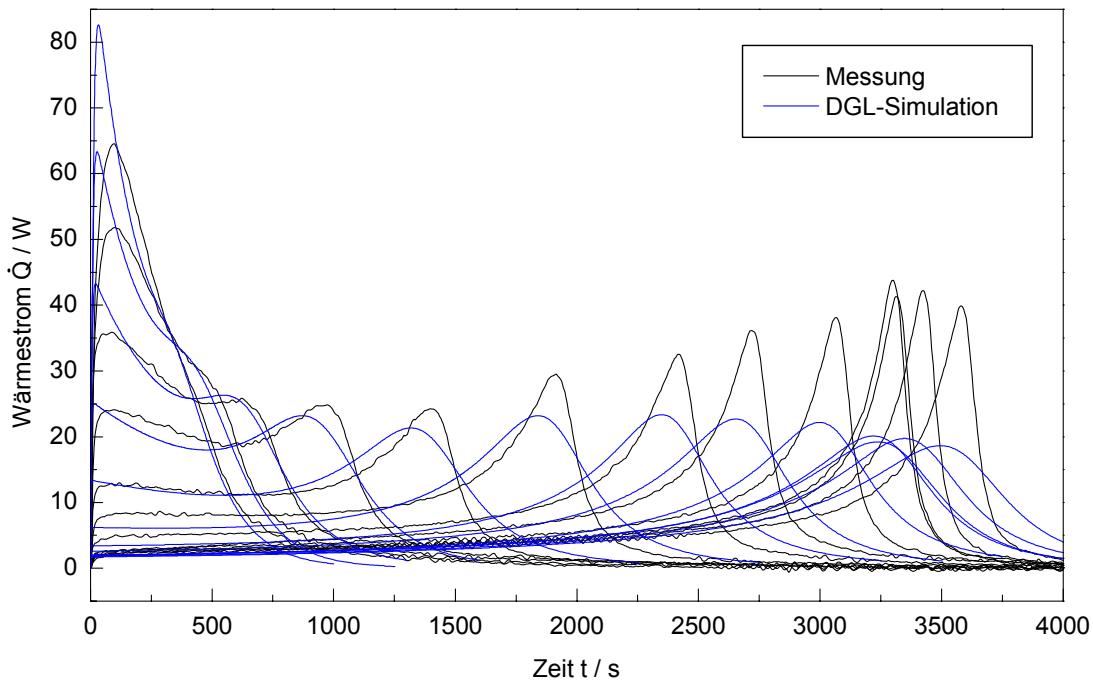


Abbildung 7-13: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Buback

Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter für die Stufenpolymerisationen

In Hinsicht auf eine Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit der Modellparameter muß berücksichtigt werden, daß auftretende Veränderungen bei dem Modell von Buback nicht ausschließlich auf die stufenweise Volumenzunahme der Partikel zurückgeführt werden können. Denn im Gegensatz zu dem Modell von Panke wird hier die Molmassenabhängigkeit des Geleffekts nicht direkt erfaßt, sondern nur über eine Veränderung der Geleffektparameter einbezogen. Damit ist die im folgenden untersuchte Volumenabhängigkeit der Parameter genaugenommen von diesem Effekt überlagert.

Die Anpassungen der Serien 1 bis 3 belegen, daß der in die Beschreibung der Wachstums- und Abbruchkonstante einfließende Parameter C_η jeweils als nahezu konstant betrachtet werden kann. Hingegen nehmen die Geleffektparameter k_{SD} und k_{TD}^0 mit wachsender Teilchengröße zu. Allerdings ergeben sich innerhalb der Serien 2 und 3 für die Stufen 2 und 3 zum Teil signifikante Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit, welche auf die meßtechnisch verfälschten Wärmestromkurven zurückzuführen sind. Die Volumenabhängigkeit der beiden Geleffektparameter ist in der Abbildung 7-14 für die Stufen 1 bis 7 der Serie 1 sowie für die Stufen 4 bis 11 der Serien 2 und 3 verdeutlicht. Es besteht jeweils näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus des Parameters k_{SD} bzw. k_{TD}^0 und dem Logarithmus des Partikelvolumens zu Polymerisationsbeginn. Beide Parameter nehmen mit wachsender Teilchengröße zu. Für das Modell von Buback zeigt sich eine gute Übereinstimmung der optimierten Parameter aller drei Serien.

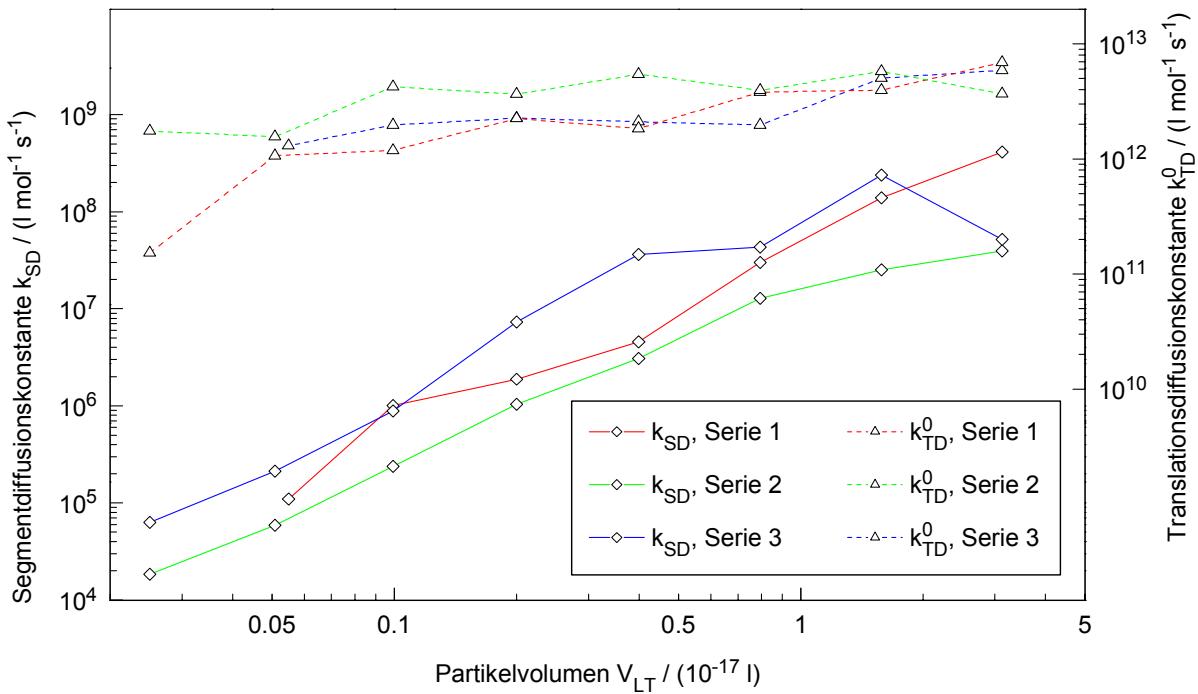


Abbildung 7-14: Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter k_{SD} und k_{TD}^0 für die Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 1, 2 und 3 nach dem Modell von Buback

Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase

In den Abbildungen 7-15 und 7-16 sind die experimentellen und die basierend auf dem Modell von Buback simulierten Wärmestromkurven der Serien 5 und 7 gegenübergestellt.

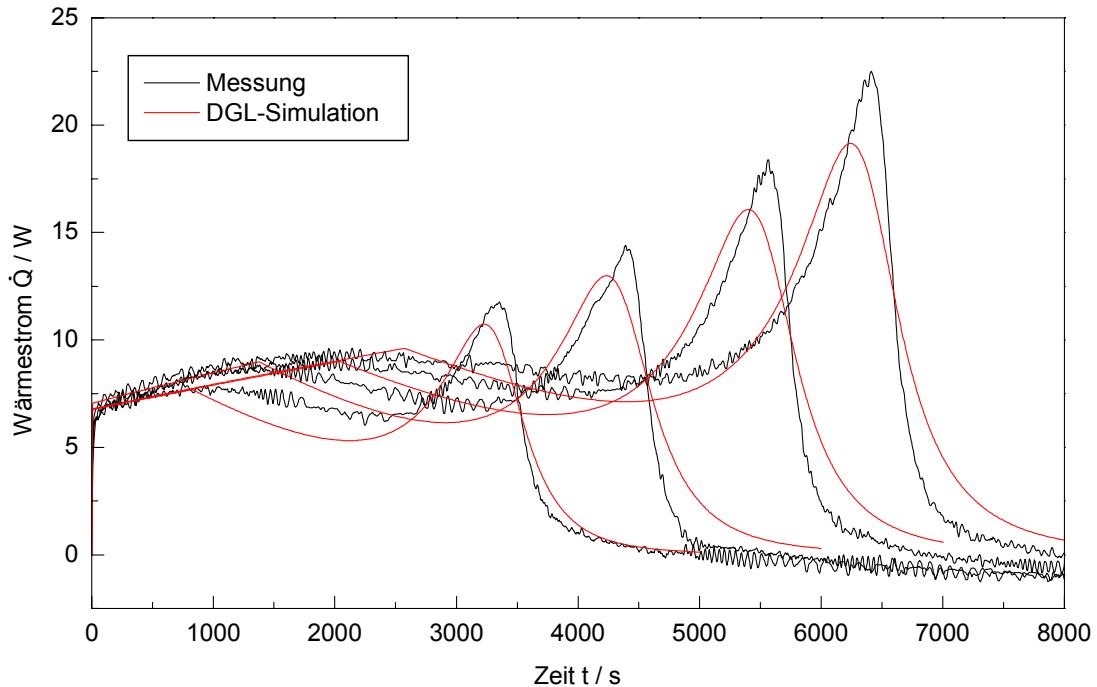


Abbildung 7-15: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Buback

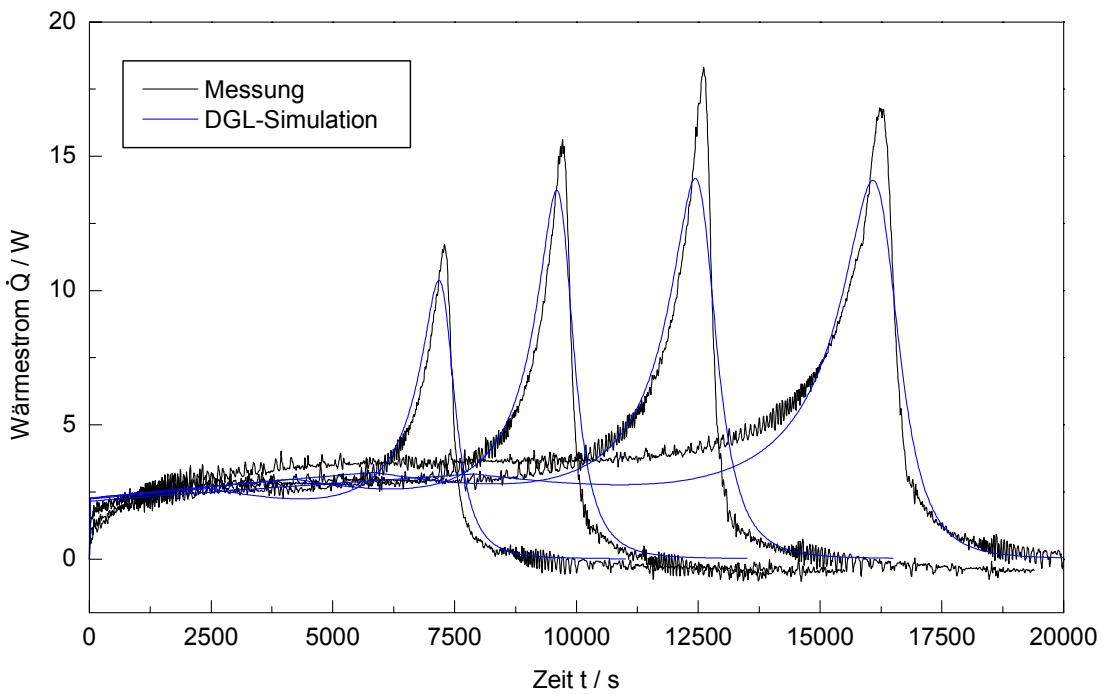


Abbildung 7-16: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7 nach dem Modell von Buback

Die Wärmestromkurven der Polymerisationen mit Start im Intervall II lassen sich mit dem Modell von Buback ebenfalls anpassen. Jedoch zeigen sich auch hier in dem Bereich von Gel- und Glaseffekt deutliche Differenzen, die mit wachsender Teilchengröße immer ausgeprägter werden.

7.1.3. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Chiu et al.

Die Übertragbarkeit des Modells von Chiu et al. auf die Emulsionspolymerisation muß aufgrund zweier Aspekte in Frage gestellt werden:

- Die Herleitung des Modells beruht auf rein deterministischen Betrachtungen der Polymerisationskinetik; die darin enthaltene Beschreibung der Abbruchreaktion ist gemäß den Ausführungen in dem Kapitel 5.6.1.1. für die Emulsionspolymerisation nicht korrekt.
- Die Diffusionshemmungen der Abbruch- und der Wachstumsreaktion stehen in diesem Modell in einem direkten Zusammenhang mit der Radikalkonzentration. Jedoch sind die Radikalzahl und das Volumen eines Latexteilchens nicht proportional. Zudem besteht das Problem, daß jede Änderung der Radikalzahlen in den Partikeln gemäß dieses Modellansatzes die Stärke des Gel- bzw. Glaseffekts beeinflußt.

Um die Verwendbarkeit dieses Hochumsatzmodells für die Emulsionspolymerisation zu untersuchen, erfolgt zunächst die Anpassung der Serie 1. Dabei wird in Analogie zu den vorherigen Modellen auch hier ein Parameter zur Beschreibung der Wachstumskonstante, nämlich θ_p , als invariant betrachtet und durch die Anpassung

der vierten Stufe quantifiziert. Damit beruhen die Anpassungen dieser Serie, die in der Abbildung 7-17 dargestellt sind, auf der Optimierung der drei Parameter A, B und θ_t .

Eine Auflistung der angepaßten Parameter sämtlicher Optimierungen sowie der zugehörigen Fehler befindet sich im Anhang 9.9.1.

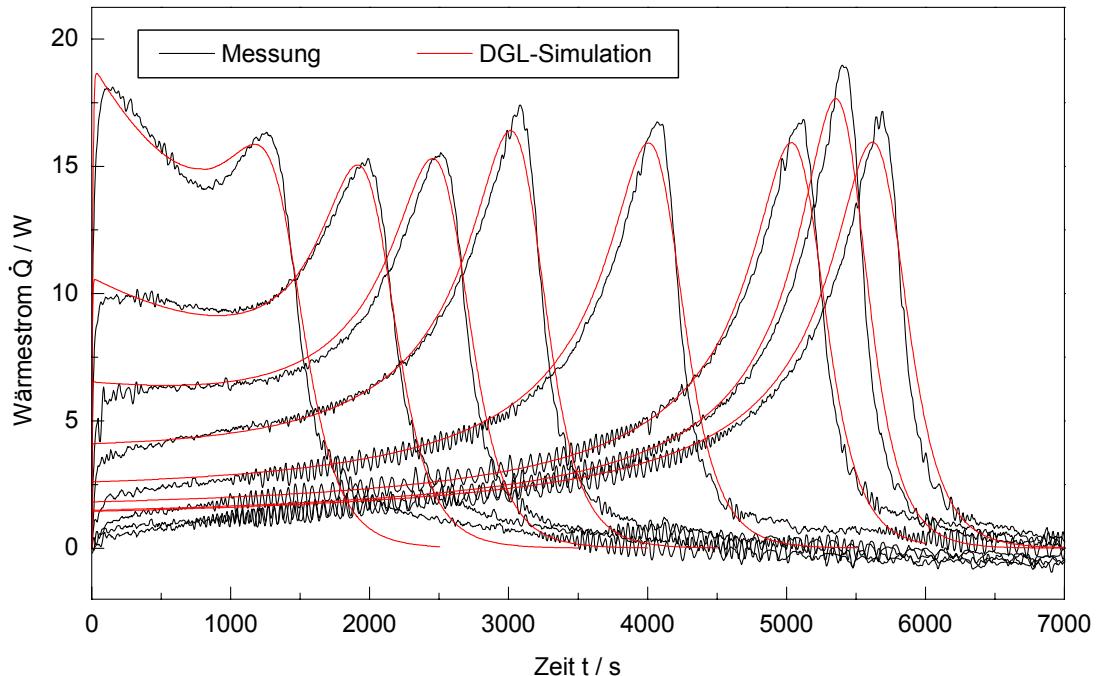


Abbildung 7-17: Anpassung der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Chiu et al.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Problematik ist die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Wärmestromkurven bemerkenswert gut. Dies spiegelt sich auch in den mittleren Fehlern wider, die etwa in der Größenordnung der mit dem Modell von Panke für die Serie 1 erzielten Anpassungen liegen. Damit können die zuvor angedeuteten Probleme aufgrund der geringen Volumenänderungen bei der Polymerisation einzelner Stufen nicht nachgewiesen werden. Deshalb wird zusätzlich die Serie 5 mit dem Modell von Chiu et al. angepaßt, da der Volumenzuwachs der Latexteilchen im Intervall II signifikant ist. Die unter der Festlegung des Parameters θ_p erzielten Anpassungen sind in der Abbildung 7-18 aufgeführt.

Im Gegensatz zu den Modellen von Buback und Panke liefert das von Chiu et al. für das Intervall II eine etwa konstante Reaktionsgeschwindigkeit.

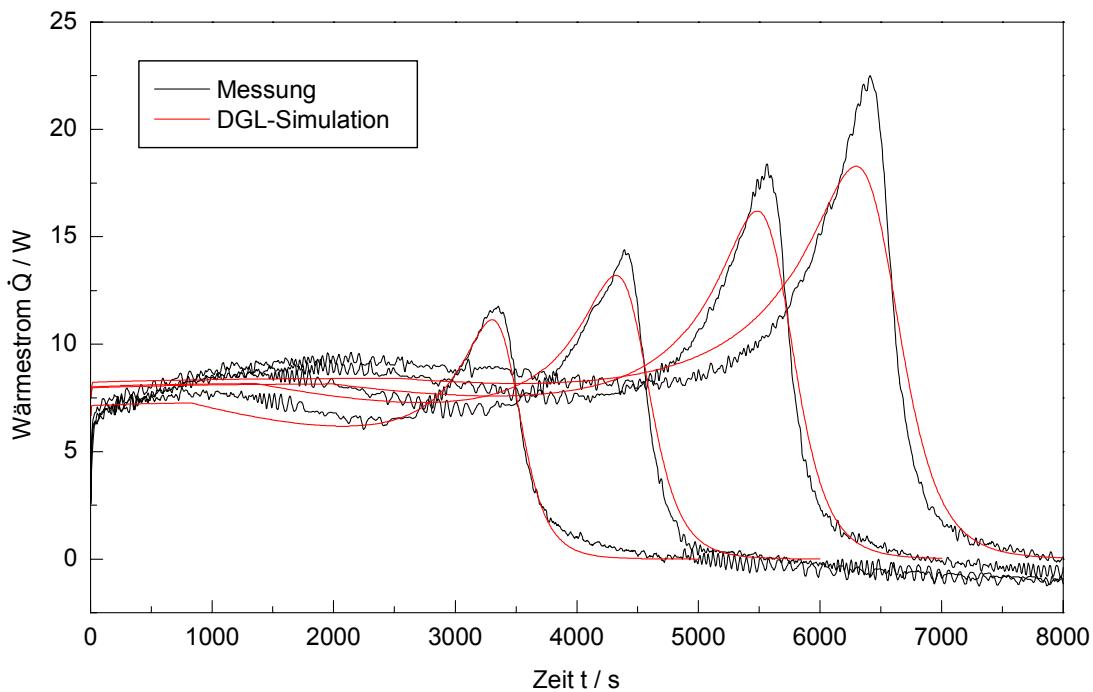


Abbildung 7-18: Anpassungen der Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Chiu et al.

Um diese Diskrepanz zu erklären, wird der zeitliche Verlauf der Abbruchkonstante nach Chiu et al. für die Serie 5 mit den entsprechenden Kurven der anderen beiden Hochumsatzmodelle verglichen (Abbildung 7-19). Die nach Panke und Buback berechneten Abbruchkonstanten weisen bezüglich des Intervalls III deutlich differierende Kurvenverläufe auf, die für die beobachteten Qualitätsunterschiede der Anpassungen beider Modelle verantwortlich sind.

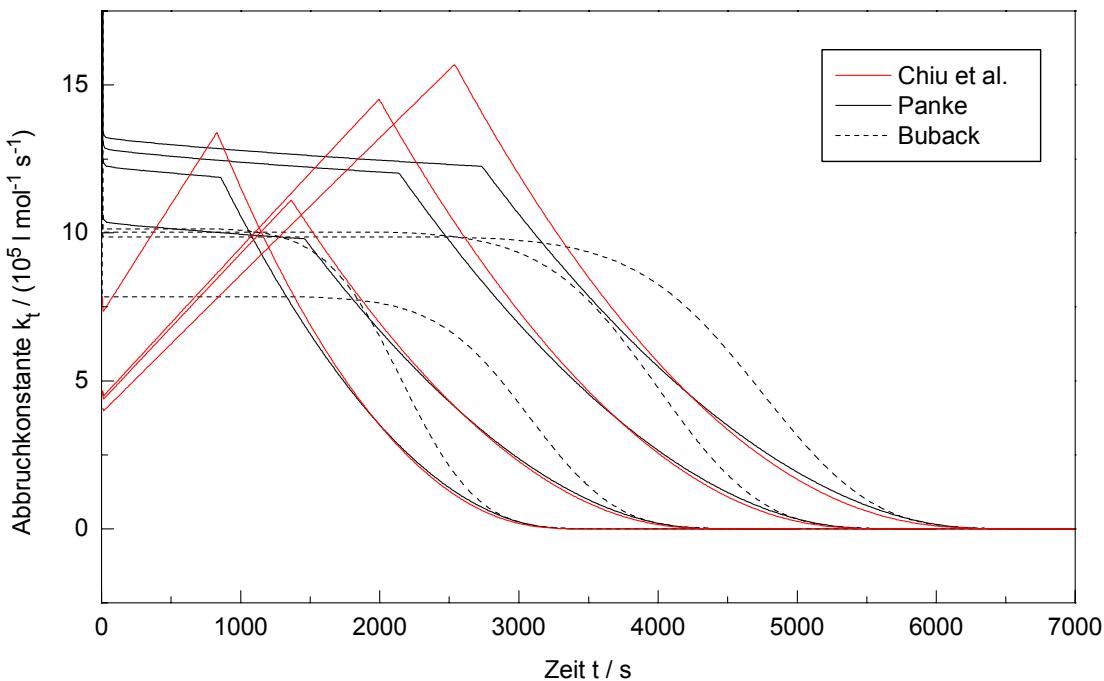


Abbildung 7-19: Zeitabhängigkeit der Abbruchkonstanten für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach diversen Hochumsatzmodellen

Im Unterschied zu den Modellen von Panke und Buback, welche eine annähernd gleichbleibende Abbruchkonstante für die Teilchenwachstumsphase simulieren, wird gemäß dem Modell von Chiu et al. ein starker Anstieg dieser Größe postuliert. Ein solcher Kurvenverlauf steht im Widerspruch zu dem in dieser Reaktionsphase konstanten Monomervolumenbruch. Das Modell von Chiu et al. simuliert eine Abnahme des Geleffekts im Intervall II, die den eigentlichen Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit nahezu kompensiert und nur auf das nullte Moment der Radikale, gleichbedeutend mit der Radikalkonzentration, zurückgeführt werden kann.

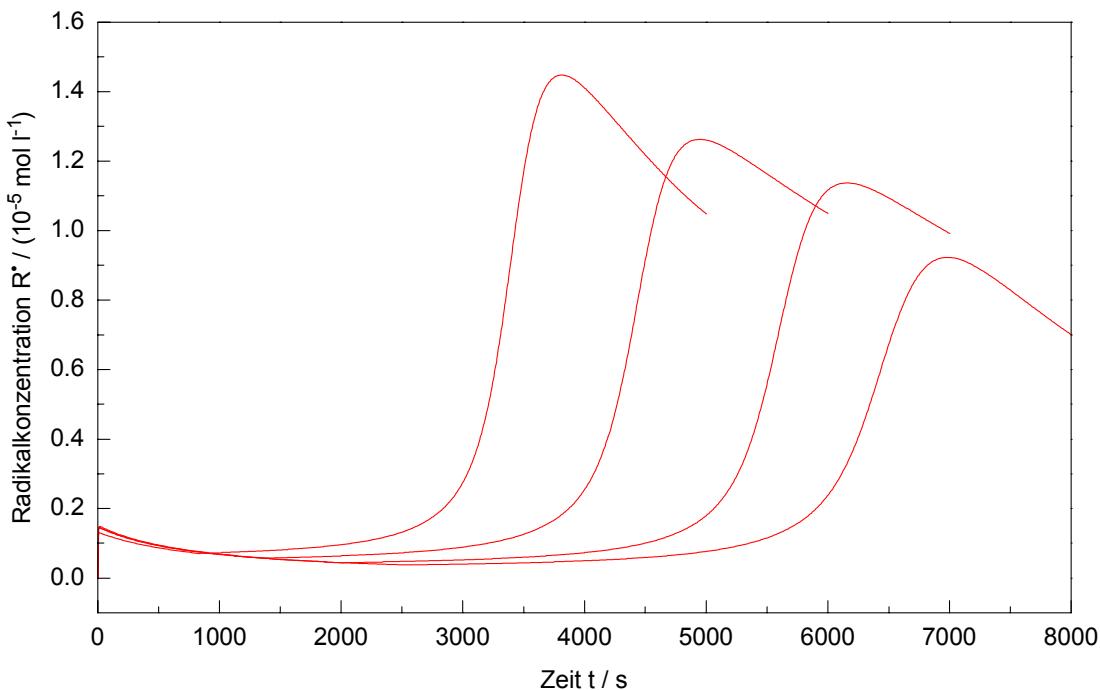


Abbildung 7-20: Zeitabhängigkeit der Radikalkonzentration für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Chiu et al.

Die Abbildung 7-20 zeigt in dem Intervall II eine deutliche Abnahme der Radikal-Konzentration, weil das Volumen bei einer nur geringfügig ansteigenden mittleren Radikalzahl aufgrund der Quellung durch das Monomer merklich zunimmt. Da der Geleffekt in dem Modellansatz von Chiu et al. direkt mit der Radikalkonzentration gekoppelt ist und deren Abfallen als eine Zunahme der Abbruchkonstante interpretiert wird, sagt dieses Modell für das Intervall II eine Verringerung des Geleffekts trotz eines konstanten Umsatzes und gleichbleibender chemischer Umgebung voraus. Die eigentliche Ursache dieses Widerspruchs liegt in der Nichtproportionalität zwischen dem Volumen eines Latexteilchens und der darin enthaltenen Zahl an Radikalen. Diese Nichtproportionalität ist letztendlich eine Folge der Kompartimentierung von Radikalen. Auch die Beschreibung der Diffusionshemmung der Wachstumsreaktion unterliegt diesem Problem und ist damit ebenfalls inkorrekt.

Die Radikalzahl in einem Latexteilchen ist durch das Zusammenspiel von Eintritt, Austritt und Abbruch festgelegt. So besteht ein weiteres Problem darin, daß jede Veränderung der Radikalkonzentration unabhängig von ihrer Ursache in dem Modell

von Chiu et al. fälschlich als eine Änderung der Diffusionshemmung der Wachstums- sowie der Abbruchreaktion interpretiert wird.

Damit ist das Hochumsatzmodell von Chiu et al. nicht auf die Emulsionspolymerisation übertragbar und bleibt für die weitere Modellierung unberücksichtigt.

7.2. Anpassungen der Emulsionspolymerisation von *n*-BMA

Sämtliche Berechnungen zur Emulsionspolymerisation von *n*-BMA beruhen auf der Verwendung der im Anhang 9.8.2. aufgelisteten Stoffdaten und kinetischen Konstanten. Da sich die im „Polymer Handbook“^[73] angegebene Reaktionsenthalpie für die Modellierung als zu niedrig erwiesen hat, ist aus der kalorimetrisch ermittelten Reaktionswärme unter der Annahme eines 100 %igen Umsatzes gemäß der Gleichung 6-2 ein geeigneter Wert von $-64500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt worden. Aufgrund der Nichtexistenz von Literaturdaten für die Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und des Abbruchs bezüglich einer Reaktionstemperatur von 70°C sind geeignete Werte aus Daten für andere Temperaturen extrapoliert worden.

7.2.1. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Panke

Zu Beginn erfolgt eine Anpassung der zweiten Stufe der Stufenpolymerisation, um den für alle weiteren Optimierungen als invariant betrachteten Parameter V_p^* zu bestimmen. Der Parameter C_{RD} wird wiederum gleich $1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ gesetzt, so daß sämtliche Anpassungen zur Emulsionspolymerisation von *n*-BMA auf der Variation der vier Parameter $k_{p,D}^0$, k_{TD} , V_t^* und n beruhen. Die angepaßten Parameter sämtlicher Optimierungen sowie der zugehörigen Fehler sind im Anhang 9.9.2. aufgelistet.

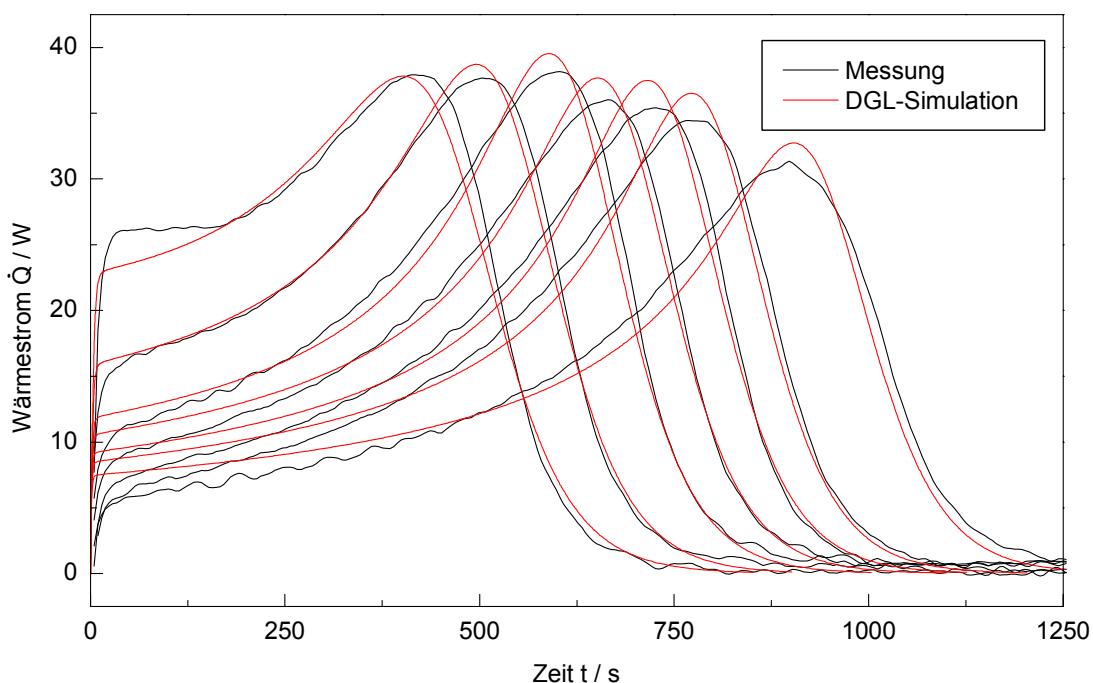


Abbildung 7-21: Anpassung der Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Panke

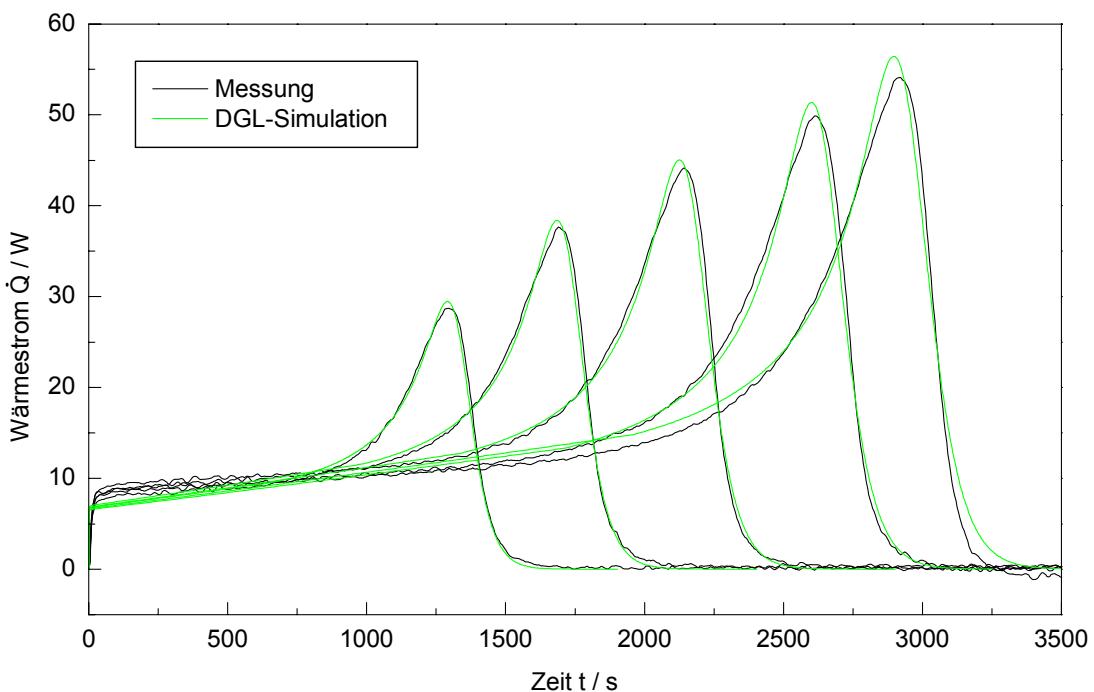


Abbildung 7-22: Anpassungen der Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Panke

Die simulierten und experimentellen Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation sind in der Abbildung 7-21 und die entsprechenden Kurven der Polymerisationen mit Start im Intervall II in der Abbildung 7-22 gegenübergestellt. Den Diagrammen ist zu entnehmen, daß für alle Wärmestromkurven der beiden Serien Anpassungen von guter Qualität gelingen. Für die Stufenpolymerisation existieren geringe Abweichungen bezüglich der Anfangswärmeströme insbesondere bei den hohen Stufen. Weitere Differenzen ergeben sich durch die Breite des Geleffektpeaks, die mit dem Modell von Panke nur unzulänglich nachvollzogen werden kann.

Die Polymerisationen mit Start im Intervall II weisen bemerkenswert hohe Übereinstimmungen der simulierten und experimentellen Wärmestromkurven auf, was durch die vergleichsweise geringen mittleren Fehler belegt wird. Das Modell von Panke ist somit erfolgreich auf die Emulsionspolymerisation von *n*-BMA übertragbar.

7.2.2. Ergebnisse des Hochumsatzmodells von Buback

Durch eine anfängliche Anpassung der zweiten Stufe der Stufenpolymerisation erfolgt die Quantifizierung des Parameters $k_{p,D}^0$, welcher für die übrigen Simulationen als unveränderlich betrachtet wird. Da auch hier der Parameter C_{RD} gleich $1 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ gesetzt wird, basieren alle Optimierungen zur Emulsionspolymerisation von *n*-BMA auf der Justierung der drei Parameter k_{TD}^0 , k_{SD} und C_η . Eine Auflistung der angepaßten Parameter sämtlicher Optimierungen sowie der zugehörigen Fehler befindet sich im Anhang 9.9.2.

Die Anpassungen der Stufenpolymerisation sind in der Abbildung 7-23 und die der Polymerisationen mit Start im Intervall II in der Abbildung 7-24 dargestellt.

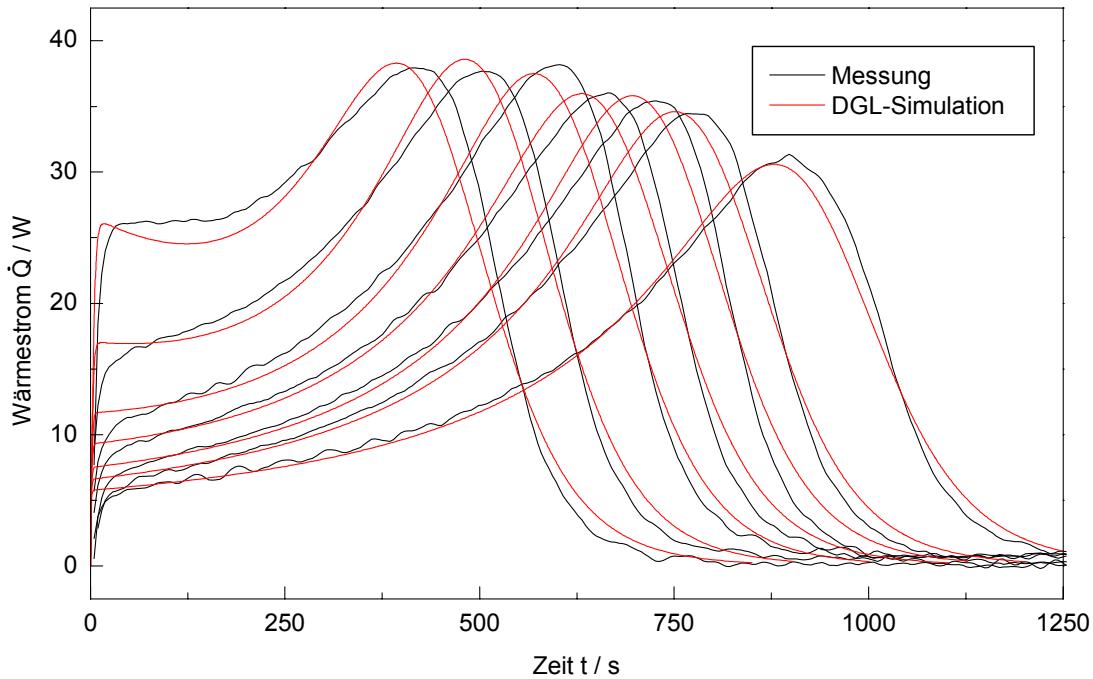


Abbildung 7-23: Anpassung der Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Buback

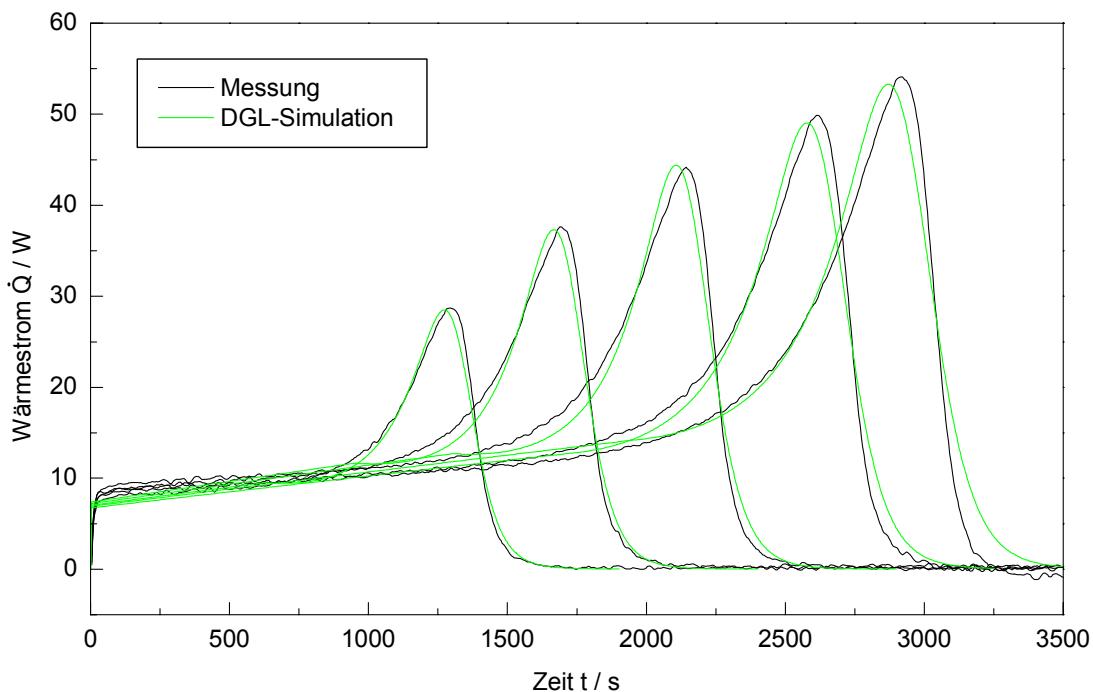


Abbildung 7-24: Anpassungen der Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Buback

Im Gegensatz zu den Anpassungen für die Emulsionspolymerisation von Styrol wird auf der Grundlage des Modells von Buback bezüglich beider Serien eine auffallend gute Konformität zwischen Theorie und Experiment erzielt. So weisen die mittleren Fehler ähnliche Größenordnungen auf wie die Anpassungen der *n*-BMA-Emulsionspolymerisation mit dem Modell von Panke. Hinsichtlich der Stufenpolymerisation ergeben sich für die Anfangswärmeströme unter Einsatz des Modells von Buback sogar deutlich bessere Übereinstimmungen. Der die Stufenpolymerisation von *n*-BMA charakterisierende relativ breite Geleffektpeak führt im Vergleich zur Styrol-

Stufenpolymerisation zu einer drastischen Erhöhung der Anpassungsqualität. Für die Polymerisationen mit Start im Intervall II zeigen sich geringfügige Abweichungen im Bereich des Gel- und Glaseffekts. Damit ist auch das Modell von Buback für die Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation von *n*-BMA gut geeignet.

7.3. Stochastische Simulation

Zur Ermöglichung eines Vergleichs von deterministischer und stochastischer Simulation erfolgt zunächst keine komplette Integration sämtlicher in der Tabelle 5-5 aufgeführten Elementarprozesse der Wasserphase in den Monte-Carlo-Algorithmus. Vielmehr wird die Kinetik in der wässrigen Phase zunächst analog dem deterministischen System vereinfacht.

Dazu werden für den Initiatorzerfall eine Reaktion mit dem Faktor f und eine hypothetische Reaktion mit dem Faktor $(1-f)$ berücksichtigt. Bei Auswahl der erfolgreichen Zerfallsreaktion treten beide Radikale in zwei zufällig bestimmte Latexteilchen ein, während der erfolglose Prozeß hinsichtlich der Bilanzierung nur zu dem Verlust eines Initiatormoleküls führt. Die Berechnung der Initiatorausbeute f basiert auf der Gleichung 5-91 von Maxwell et al., wobei die darin enthaltene Radikalkonzentration der Wasserphase T_{aq}^\bullet analog zum deterministischen Modell über die Gleichung 5-109 iterativ bestimmt wird. Auf diese Weise werden die Wechselwirkungen zwischen den aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikalen und den desorbierten Monomerradikalen berücksichtigt.

Der Austritt von Monomerradikalen wird entsprechend der Tabelle 5-5 in den Mechanismus integriert. Danach berechnet sich die Wahrscheinlichkeit für den zu berücksichtigenden Desorptionsprozeß durch die Multiplikation des Geschwindigkeitskoeffizienten der Diffusion K_0 (Gleichung 5-93) und der Zahl der Monomer-radikale M_1^\bullet . Da eine Bilanzierung der Monomerradikale in den Latexteilchen erforderlich ist, müssen separate Prozeßwahrscheinlichkeiten für deren Wachstum und Abbruch in den Mechanismus einbezogen werden.

Die Erfassung des Wiedereintritts erfolgt, indem das desorbierende Monomerradikal entsprechend der Wiedereintrittswahrscheinlichkeit $(1-\beta)$ einem zufällig ausgewählten Partikel zugeordnet wird. Falls das wiedereingetretene Monomerradikal den in dem Latexteilchen befindlichen Polymerradikalen zugefügt wird, ist ein nachfolgender Wiederaustritt nicht möglich. Eine Redesorption kann nur dann stattfinden, wenn das wiedereintretende Radikal den Monomerradikalen zugewiesen wird. Auf diese Weise kann es eine Serie von Aus- und Eintrittsprozessen durchlaufen, bevor eine Reaktion erfolgt. Eine Zulassung der Redesorption verlängert allerdings die Rechenzeit merklich, daher wird sie zugunsten der höheren Rechengeschwindigkeit vernachlässigt.

Für die stochastische Simulation der Kinetik auf der Grundlage der Hochumsatzmodelle von Panke und Buback werden die bei den Anpassungen eingesetzten bzw. optimierten Parameter übernommen.

7.3.1. Stufenpolymerisation von Styrol

Das Bilanzvolumen der Monte-Carlo-Simulation für die Stufenpolymerisationen von Styrol umfaßt im Durchschnitt ca. $5 \cdot 10^{13}$ Monomere. Entsprechend verringert sich mit fortlaufender Stufenzahl aufgrund der Verdopplung des Partikelvolumens die Zahl der parallel berechneten Latexteilchen. Beispielsweise variiert die Partikelzahl in der Serie 1 von 18624 (Stufe 1) bis 64 (Stufe 8) bzw. in der Serie 3 von 87168 (Stufe 2) bis 24 (Stufe 14). Eine Zusammenstellung der simulierten Monomer- und Latexteilchenzahlen sowie der CPU-Zeiten für alle Stufen der Serien 1 bis 3 befindet sich im Anhang 9.10.1.

Die Abbildung 7-25 zeigt eine Gegenüberstellung der deterministisch und stochastisch mit dem Modell von Panke berechneten Wärmestromkurven der Serie 1, wobei zusätzlich die experimentellen Daten eingefügt sind. Ferner ist die nach beiden Verfahren simulierte Zeitabhängigkeit der mittleren Radikalzahl dargestellt.

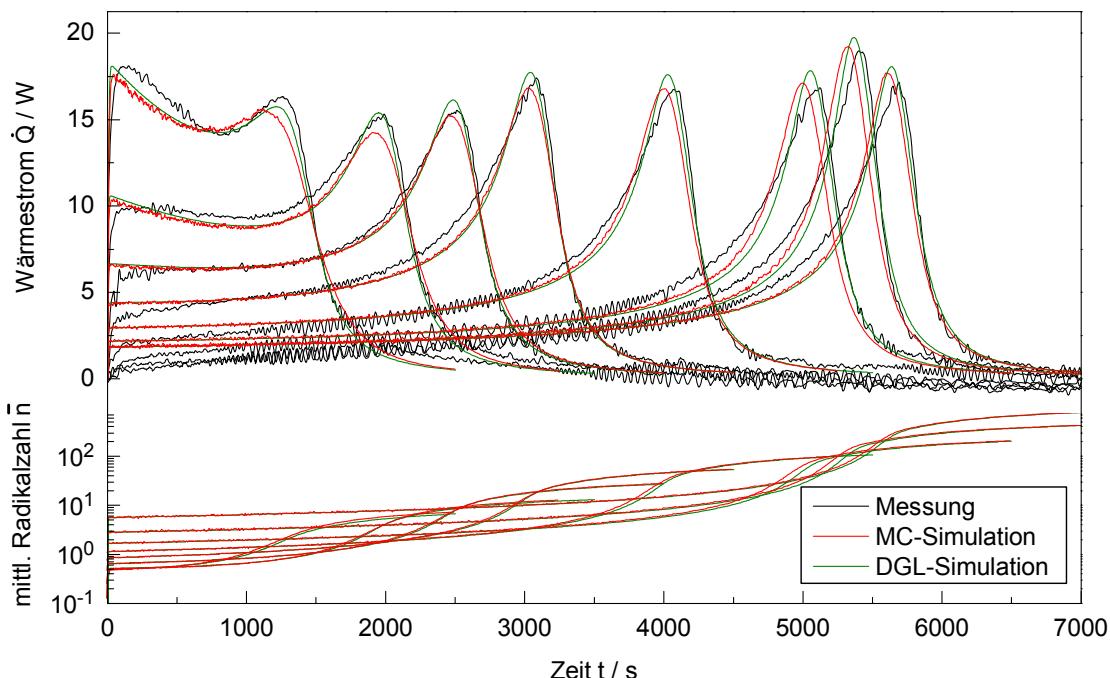


Abbildung 7-25: Vergleich der deterministisch und stochastisch ohne Monomeraustausch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

Die deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven weisen für alle Stufen weitgehend eine gute Übereinstimmung auf. Die sichtbaren Abweichungen beschränken sich auf den Hochumsatzbereich und sind vorrangig darauf zurückzuführen, daß der Maximalwert des Wärmestroms im Geleffekt bei der stochastischen Simulation stets unterhalb des entsprechenden deterministischen Wertes liegt. Da sich diese Differenzen in den mittleren Radikalzahlen nicht widerspiegeln, ist deren Ursache in der Monomerkonzentration zu suchen. So könnten die Abweichungen dadurch verursacht sein, daß die stochastische Simulation bisher keinen Monomeraustausch zwischen den einzelnen Latexteilchen zuläßt. Deshalb wird ver-

sucht, eine Optimierung der Übereinstimmungsqualität beider Verfahren zu erreichen, indem ein Austausch von Monomermolekülen zwischen Partikeln mit unterschiedlichem Reaktionsfortschritt realisiert wird. Dazu erfolgt in jedem Monte-Carlo-Durchlauf für alle Latexteilchen eine Berechnung der Abweichung ihrer aktuellen Konzentration von der mittleren Monomerkonzentration. Anschließend erhält oder verliert jedes Teilchen entsprechend seiner Abweichung von dem Mittelwert eine adäquate Anzahl an Monomermolekülen, so daß in jedem Partikel eine identische Monomerkonzentration eingestellt ist. Die mit dieser Modifizierung resultierenden Wärmestromkurven der Serie 1 sind in einem zu der Abbildung 7-25 analogen Diagramm aufgeführt.

Ein Vergleich der beiden Abbildungen 7-25 und 7-26 zeigt, daß sich die Abweichungen im Hochumsatzbereich durch eine Berücksichtigung des Monomeraustauschs minimieren lassen. In der Simulation ohne Konzentrationsausgleich ist in verschiedenen Latexteilchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten die Polymerisation beendet. Damit sind im Hochumsatzbereich längst nicht mehr alle Partikel aktiv, sondern dienen als Radikalfallen. Die zunehmende Verringerung der Zahl der Reaktionsorte führt zu einer Verzögerung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Hingegen bleiben bei einer Berücksichtigung des Monomeraustauschs alle Latexteilchen bis zum Reaktionsende aktiv. Ein derartiges System besitzt eine größere Übereinstimmung zum deterministischen Modell, in welchem alle Latexteilchen aufgrund ihrer Ununterscheidbarkeit eine identische Monomerkonzentration aufweisen. Deshalb wird in allen nachfolgenden Simulationen der Monomeraustausch zwischen den einzelnen Latexteilchen berücksichtigt.

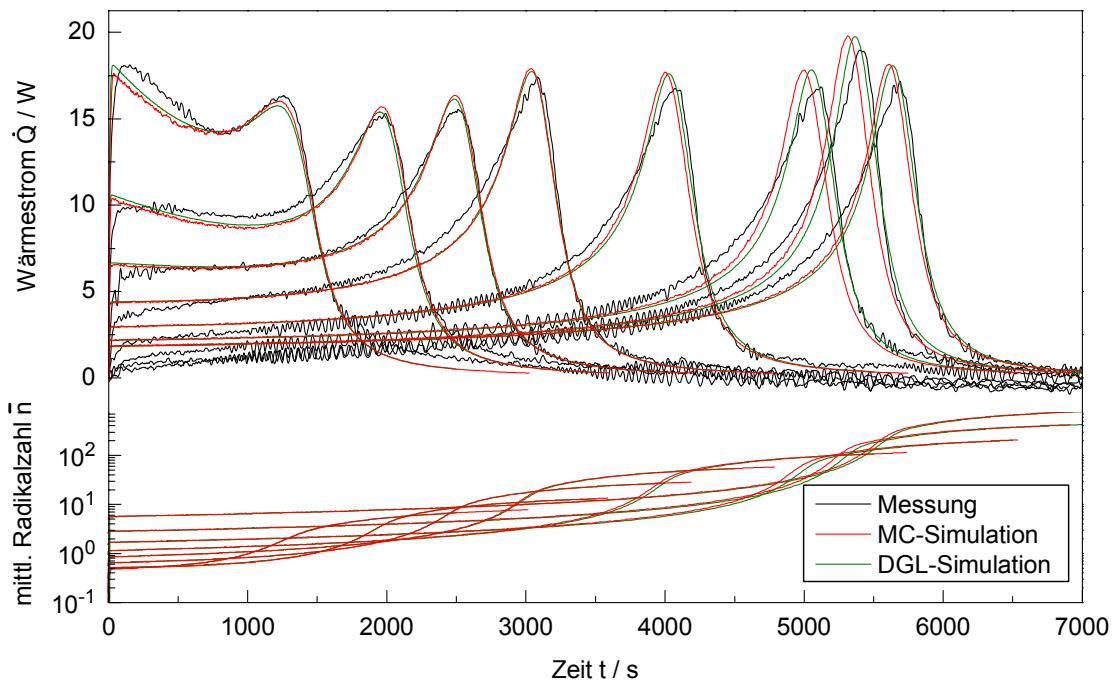


Abbildung 7-26: Vergleich der deterministisch und stochastisch mit Monomeraustausch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

In den Abbildungen 7-27 und 7-28 sind die deterministisch und stochastisch nach dem Modell von Panke berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen für die Serien 2 und 3 einander gegenübergestellt. Auch hier sind jeweils die experimentellen Wärmeströme eingefügt.

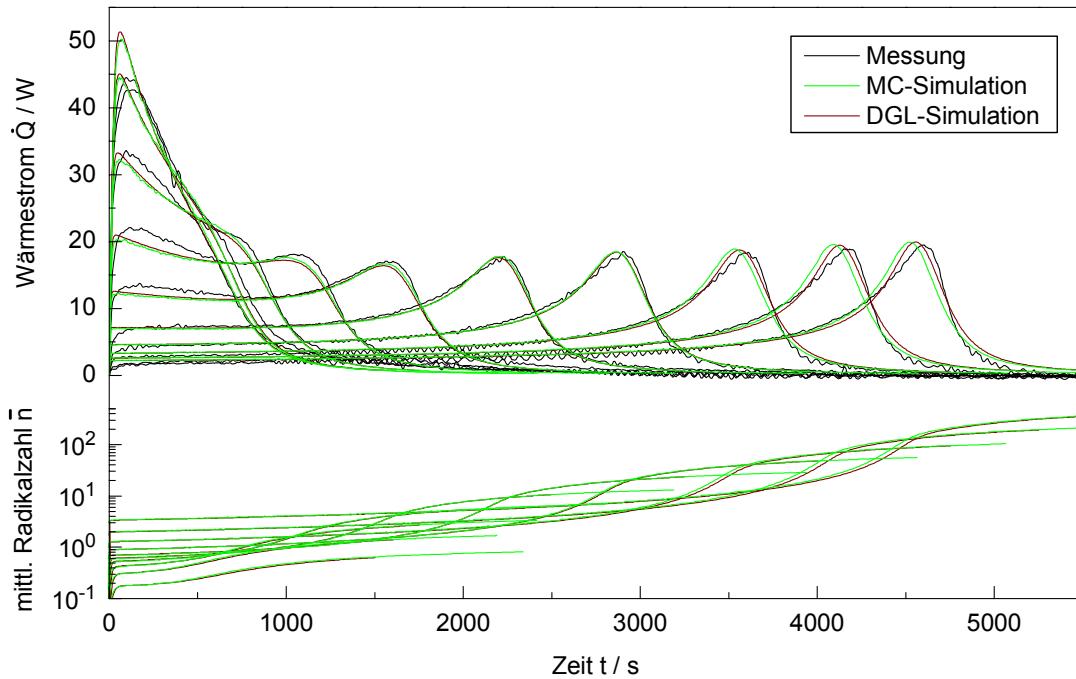


Abbildung 7-27: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke

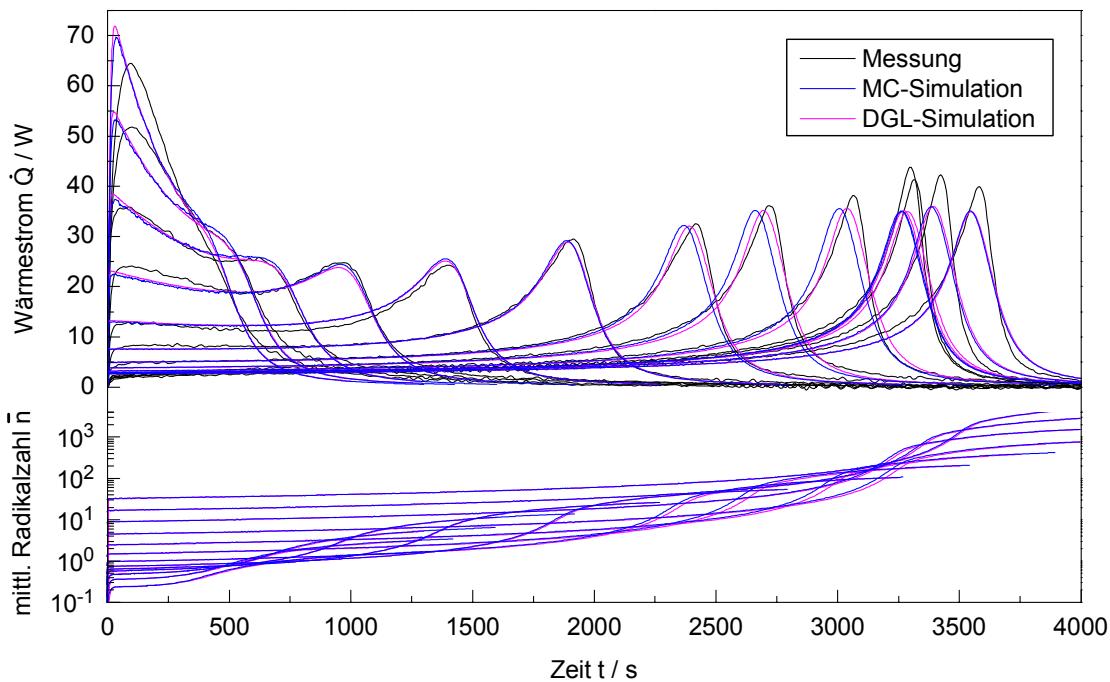


Abbildung 7-28: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Panke

Die Abbildungen 7-26 bis 7-28 belegen, daß die stochastische Nachberechnung der deterministischen Kinetik erfolgreich gelungen ist. Unter Berücksichtigung der völlig unterschiedlichen Berechnungsmethoden sowie der in den deterministischen Ansatz einfließenden Vereinfachungen sind die Übereinstimmungen der Wärmeströme sowie der mittleren Radikalzahlen als erstaunlich gut zu bewerten. Nur im Hochumsatzbereich zeigen sich für große Stufenzahlen in allen drei Serien geringfügige Differenzen der Wärmeströme, weil die Selbstbeschleunigung in der stochastischen Simulation etwas eher einsetzt. Entsprechend ist auch der stochastisch berechnete Anstieg der mittleren Radikalzahl zu minimal früheren Zeiten verschoben. Die Näherungsgleichung von Brooks und Li zur Beschreibung der mittleren Radikalzahl liefert damit nachweislich über weite Bereiche gute Ergebnisse.

Für die Stufen 2 bis 4 der Serien 2 und 3 liegen die mit den beiden Verfahren berechneten mittleren Radikalzahlen zu Reaktionsbeginn deutlich unterhalb des den Fall 2 der Smith-Ewart-Theorie charakterisierenden Wertes von 0.5, weil aufgrund der geringen Teilchendurchmesser ein merklicher Radikalaustritt stattfindet. Zwar simulieren beide Modelle für die Monomerradikale eine Reaktionswahrscheinlichkeit in der Wasserphase von nahezu Null, so daß praktisch alle desorbierten Radikale wiedereintreten, jedoch hat dies eine maximale Wechselwirkung ursprünglich isolierter Latexteilchenradikale zur Folge. Für kleine Partikelvolumina führt der Eintritt eines Radikals in ein bereits besetztes Latexteilchen zu einer Abbruchreaktion, was ein Absinken der mittleren Radikalzahl unter den Wert 0.5 bewirkt. Folglich kann ein Wiedereintritt der desorbierten Monomerradikale als eine Verminderung der Kompartimentierung gedeutet werden.

Wie in dem Kapitel 6.3.1. beschrieben, treten bei den untersuchten Systemen bei Überschreitung eines Partikeldurchmessers von etwa 380 nm Abweichungen von den Charakteristika der Stufenpolymerisation auf. So weisen die Stufe 8 der Serie 1 und die Stufen 12 bis 14 der Serie 3 nicht mehr die der Verringerung der Teilchenzahl entsprechende Verzögerung der Reaktionsdauer auf, sondern streben einem Grenzverlauf zu. Für die Stufen oberhalb dieses kritischen Teilchendurchmessers werden stochastisch mittlere Radikalzahlen über 5 zu Beginn der Polymerisation und oberhalb von 800 im Bereich des Geleffekts berechnet. Diese hohen Radikalzahlen belegen, daß die Kompartimentierung immer weiter an Einfluß verliert und gleichzeitig die Eigenschaften der Massekinetik augenscheinlich werden.

Die Abbildung 7-29 zeigt für die Stufen 2 bis 11 der Serien 2 und 3 eine Auftragung der stochastisch auf der Grundlage des Modells von Panke berechneten mittleren Radikalzahlen über den Latexteilchenumsatz. Die starke Abhängigkeit der mittleren Radikalzahl von dem Partikelvolumen wird dadurch belegt, daß in beiden Serien die Radikalzahlen jeder Stufe über den gesamten Umsatzbereich die zu der Vorstufe gehörenden Werte überschreiten. Im Bereich des Geleffekts steigt die mittlere Radikalzahl mit wachsender Stufenzahl immer drastischer an.

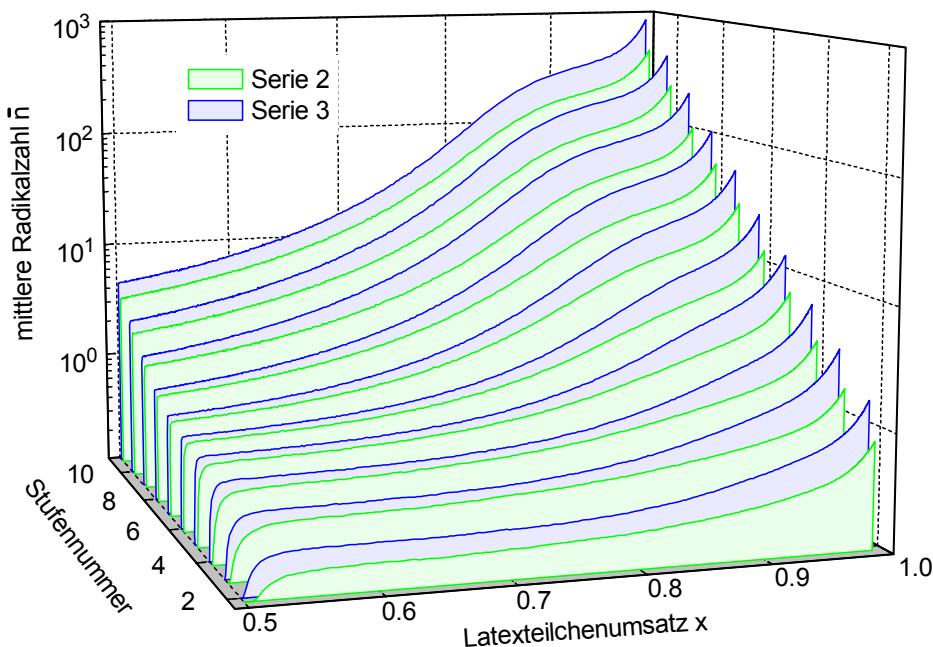


Abbildung 7-29: Umsatzabhängigkeit der mittleren Radikalzahl für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und 3 nach dem Modell von Panke

Aufgrund der vierfachen Initiatorkonzentration liegen die Radikalzahlen der Serie 3 für alle Stufen oberhalb der zu der Serie 2 gehörenden Werte, wobei die Differenzen mit fortlaufender Stufenzahl zunehmen. Die Abweichungen sind im Anfangsbereich relativ gering und werden mit wachsendem Umsatz immer signifikanter. Folglich wirkt sich das Überangebot an Radikalen in der Serie 3 mit zunehmender Teilchengröße bzw. steigendem Umsatz immer deutlicher auf die Kinetik aus. Obwohl die im Vergleich zu der Serie 2 geringeren Molmassen mit einer Erniedrigung der Diffusionshemmung der Radikale einhergehen, ist die Selbstbeschleunigung in allen Stufen der Serie 3 dennoch wesentlich stärker ausgeprägt. Folglich führt die vierfache Initiatorkonzentration zu einer deutlich höheren Radikaleintrittsgeschwindigkeit, welche die Verringerung des eigentlichen Geleffekts überwiegt und einen vergleichsweise größeren Anstieg der Radikalzahlen bewirkt. Bei der Zunahme des Partikelvolumens hat die Kopplung des verstärkten Radikaleintritts mit der Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit für die Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen sowie mit deren Diffusionshemmung einen im Gegensatz zu der Serie 2 überproportionalen Anstieg der Radikalzahlen zur Folge.

In der Abbildung 7-30 werden die deterministisch und stochastisch auf der Grundlage des Modells von Buback berechneten Wärmestromkurven sowie mittleren Radikalzahlen der Serie 1 miteinander verglichen. Die Übereinstimmungsqualität der simulierten Wärmestromkurven ist als gut zu bewerten. Die Abweichungen der Wärmeströme beschränken sich wie bei der Simulation mit dem Modell von Panke auf den Hochumsatzbereich der mittleren bis hohen Stufen und basieren auf der früher einsetzenden Selbstbeschleunigung in der stochastischen Simulation. Diesen Beobachtungen entsprechend weichen die mit beiden Verfahren berechneten mittleren Radikalzahlen im Hochumsatzbereich leicht voneinander ab.

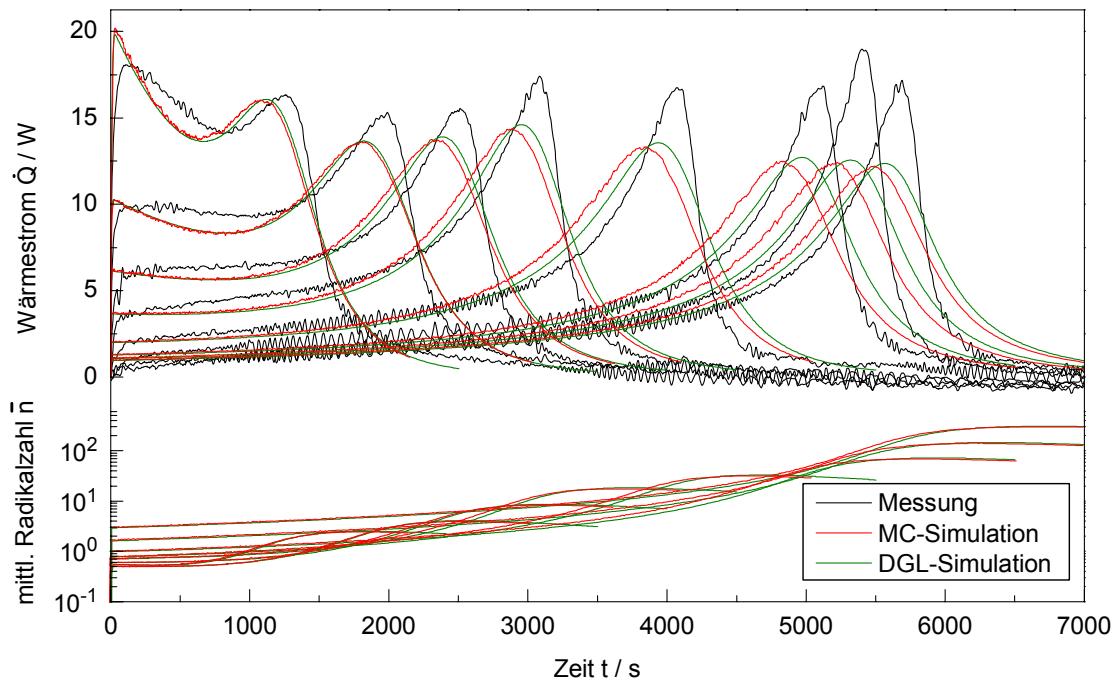


Abbildung 7-30: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback

Die Abbildungen 7-31, 7-32 und 7-33 zeigen die Abhängigkeit des Wärmestroms, der Wachstums- sowie der Abbruchgeschwindigkeitskonstante von dem Latexteilchenumsatz für alle Stufen der Serie 1 nach dem Modell von Panke. Die entsprechenden Simulationsergebnisse auf der Grundlage des Modells von Buback sind in den Abbildungen 7-34, 7-35 und 7-36 gegenübergestellt.

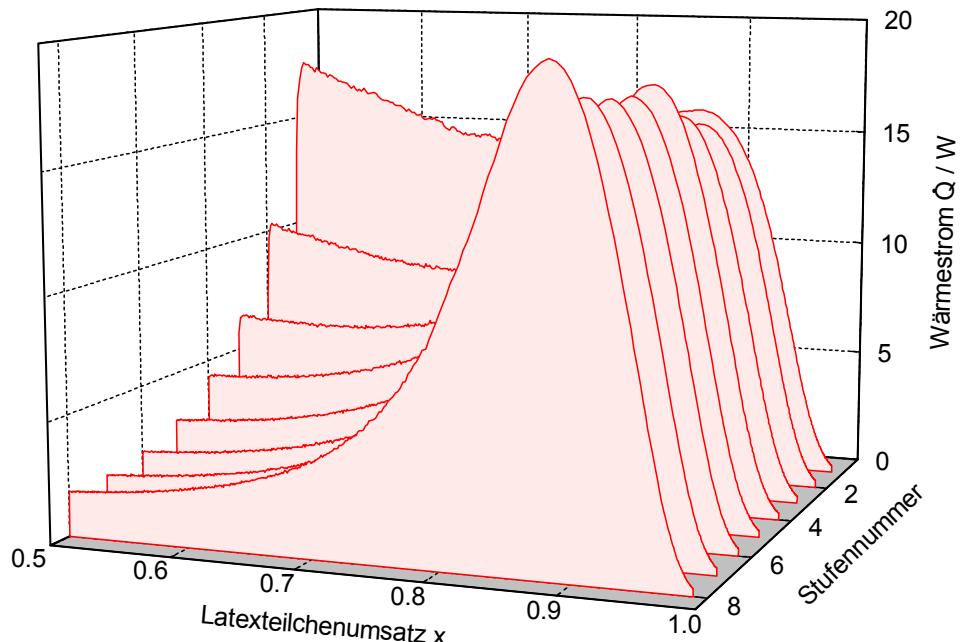


Abbildung 7-31: Umsatzabhängigkeit des Wärmestroms für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

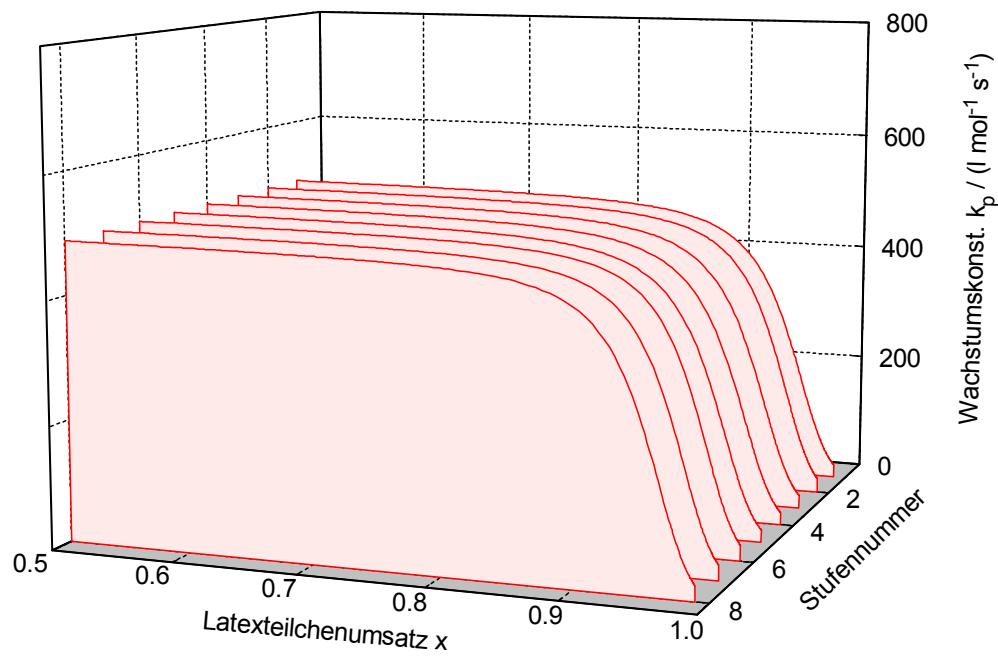


Abbildung 7-32: Umsatzabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante für die Serie 1 nach dem Modell von Panke

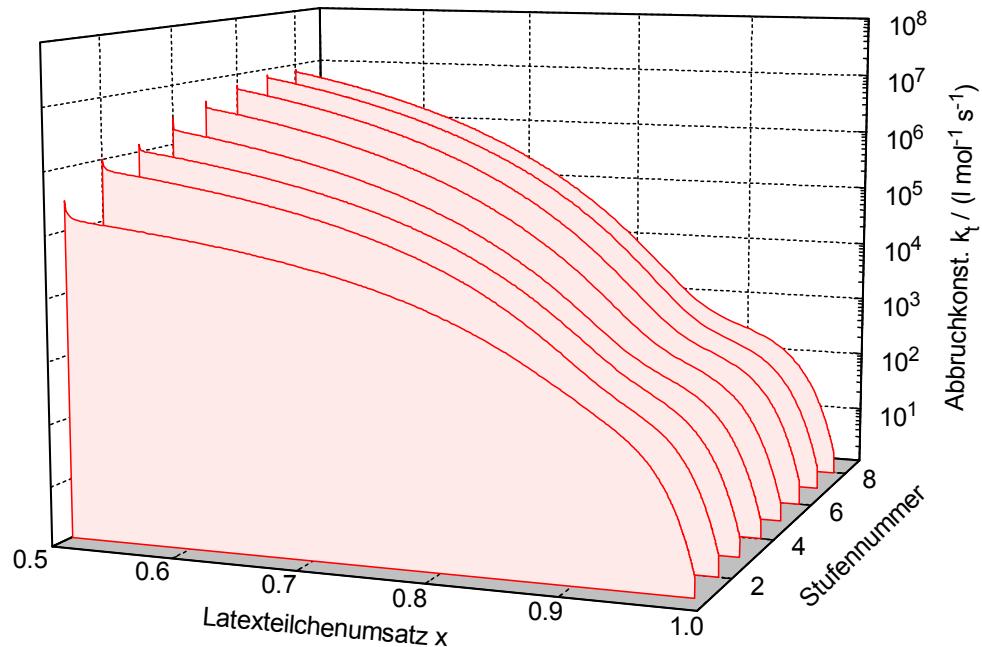


Abbildung 7-33: Umsatzabhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeitskonstante für die Serie 1 nach dem Modell von Panke

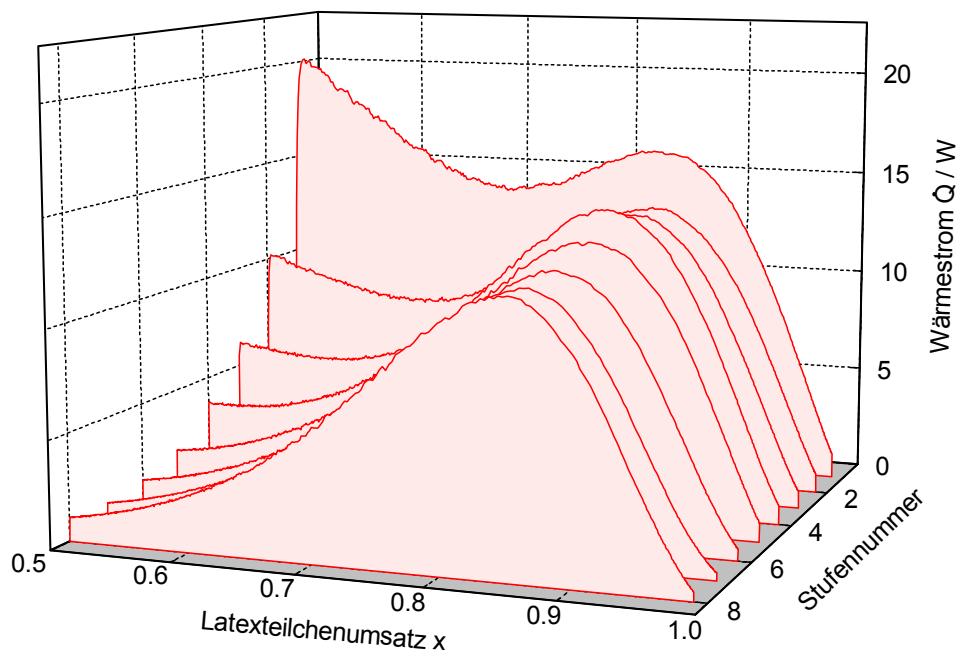


Abbildung 7-34: Umsatzabhängigkeit des Wärmestroms für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback

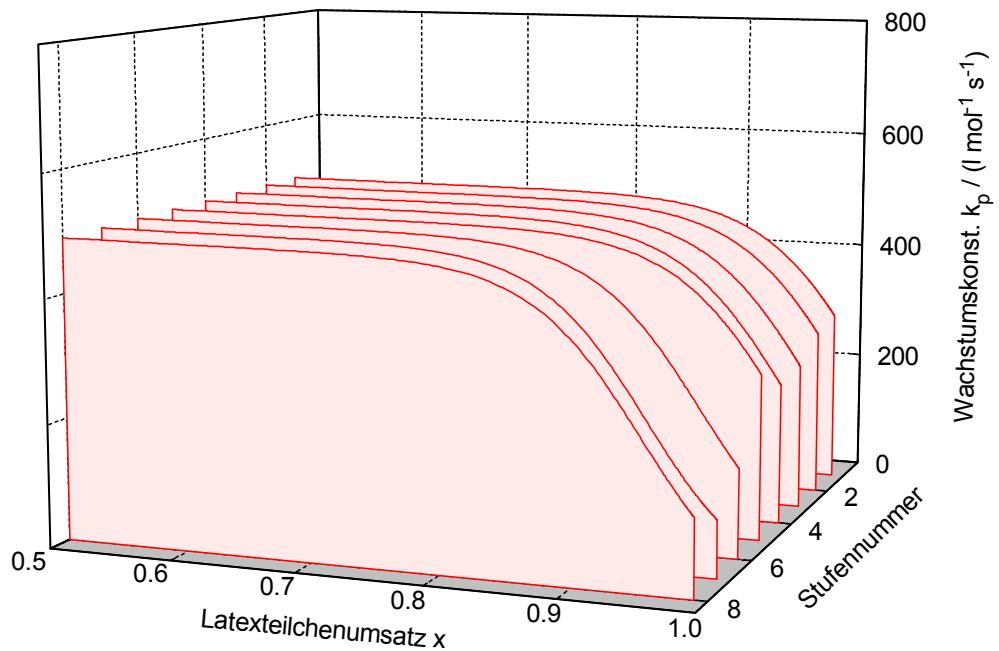


Abbildung 7-35: Umsatzabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante für die Serie 1 nach dem Modell von Buback

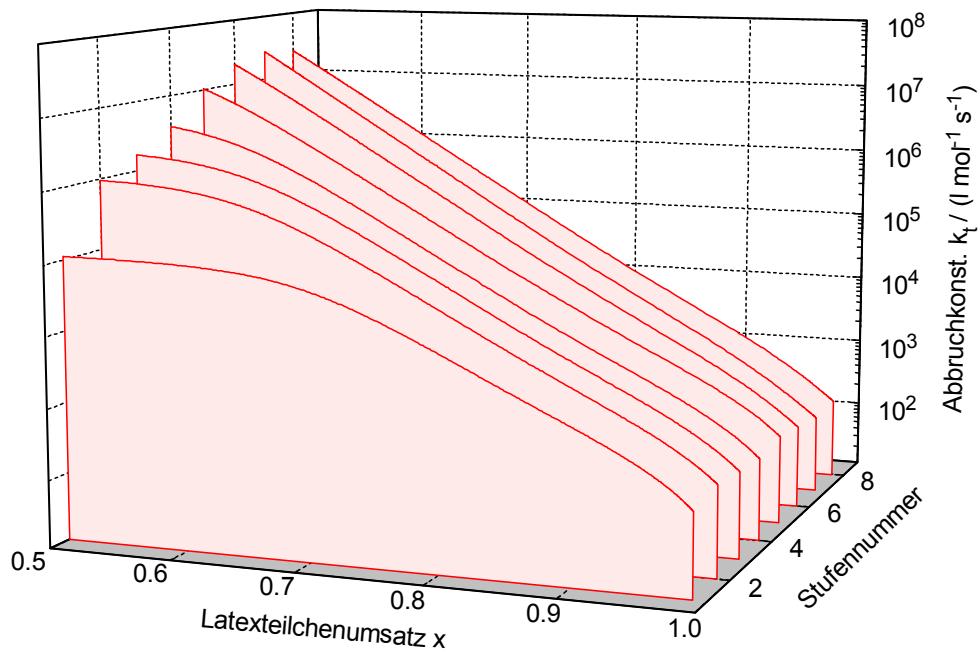


Abbildung 7-36: Umsatzabhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeitskonstante für die Serie 1 nach dem Modell von Buback

Es ist ersichtlich, daß der Maximalwert des Wärmestroms im Bereich des Geleffekts bei beiden Hochumsatzmodellen für alle Stufen bei jeweils annähernd identischen Umsätzen erreicht wird. Die Maxima der mit dem Modell von Panke berechneten Wärmestromkurven liegen bei etwa 88 % Umsatz und sind im Vergleich zu den Simulationsergebnissen des Modells von Buback zu geringfügig höheren Umsätzen verschoben. Auf der Grundlage des Buback-Modells werden sehr breite Geleffekt-peaks erhalten, deren Maximum mit zunehmender Stufenzahl absinkt. Aus dieser Tatsache ergeben sich die bekannten Schwierigkeiten bei den Anpassungen insbesondere der hohen Stufen.

Beide Hochumsatzmodelle simulieren zunächst eine unveränderliche Wachstums geschwindigkeitskonstante, bevor bei hohen Umsätzen ein starker Abfall zur Erfassung des Glaseffekts erfolgt. Dabei setzt die Diffusionshemmung der Wachstumsreaktion bei Umsätzen von etwa 80 % schon vor dem Erreichen des Wärmestrommaximums ein. Während das Modell von Panke für alle Stufen eine nahezu identische Umsatzabhängigkeit der Wachstumskonstante simuliert, treten unter Einsatz des Buback-Modells größere Abweichungen auf, die auf eine geringfügige Variation des Parameters C_η zurückzuführen sind. Auch der Abfall der Wachstumskonstante im Bereich des Glaseffekts ist bei der Simulation mit dem Modell von Buback deutlich flacher, so daß die Wärmeströme zu Reaktionsende entsprechend langsamer abnehmen.

Die Abbruchgeschwindigkeitskonstanten nehmen bei beiden Hochumsatzmodellen mit steigender Stufenzahl zu. Das Ergebnis erweist sich zwar als qualitativ korrekt, weil die Molmassen von Stufe zu Stufe absinken, jedoch ist dieser Effekt nicht allein verantwortlich. So liegt die Hauptursache für die Differenzen der Abbruchkonstanten

in der individuellen Anpassung jeder einzelnen Stufe. Weil bei der Verwendung eines invarianten Parametersatzes nachfolgende Stufen zu schnell verlaufen, simuliert das Modell zur Kompensation eine stufenweise Verringerung des eigentlichen Geleffekts durch die Veränderung von jeweils zwei volumenabhängigen Geleffektparametern. Damit ist die im Modell erfaßte Volumenabhängigkeit der mittleren Radikalzahl viel stärker ausgeprägt als in der Realität. In der systematischen Zunahme der Abbruchkonstante spiegeln sich andere die Reaktion beschleunigende Effekte wider.

Weil alle Polymerisationen bei einem Latexteilchenumsatz von 50 % starten, liegen die zugehörigen Abbruchkonstanten deutlich unterhalb des Wertes von $6.9 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, der zur Beschreibung der Abbruchreaktion ohne Diffusionshemmung angesetzt wird. Damit ist die Terminierung von Beginn an stark diffusionskontrolliert. Bis zu einem Umsatz von 80 % bei dem Modell von Panke bzw. 70 % bei dem von Buback, von dem an der Geleffekt den Verlauf der Wärmestromkurve dominiert, differieren die Abbruchkonstanten der einzelnen Stufen beträchtlich. Dabei umfassen die Startwerte bei der Simulation mit dem Buback-Modell einen deutlich größeren Bereich. Die Beschreibung der Kinetik bei höheren Umsätzen gelingt dagegen mit jeweils annähernd identischen Abbruchkonstanten.

Die Abbruchkonstanten sinken mit steigendem Umsatz aufgrund der wachsenden Diffusionshemmung der Radikale ab. Das Abnahmeverhalten ist uneinheitlich und lässt auf eine Veränderung der Diffusionshemmung der Terminierungsreaktion schließen. Dabei sind die beiden Geleffektmodelle durch deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe charakterisiert.

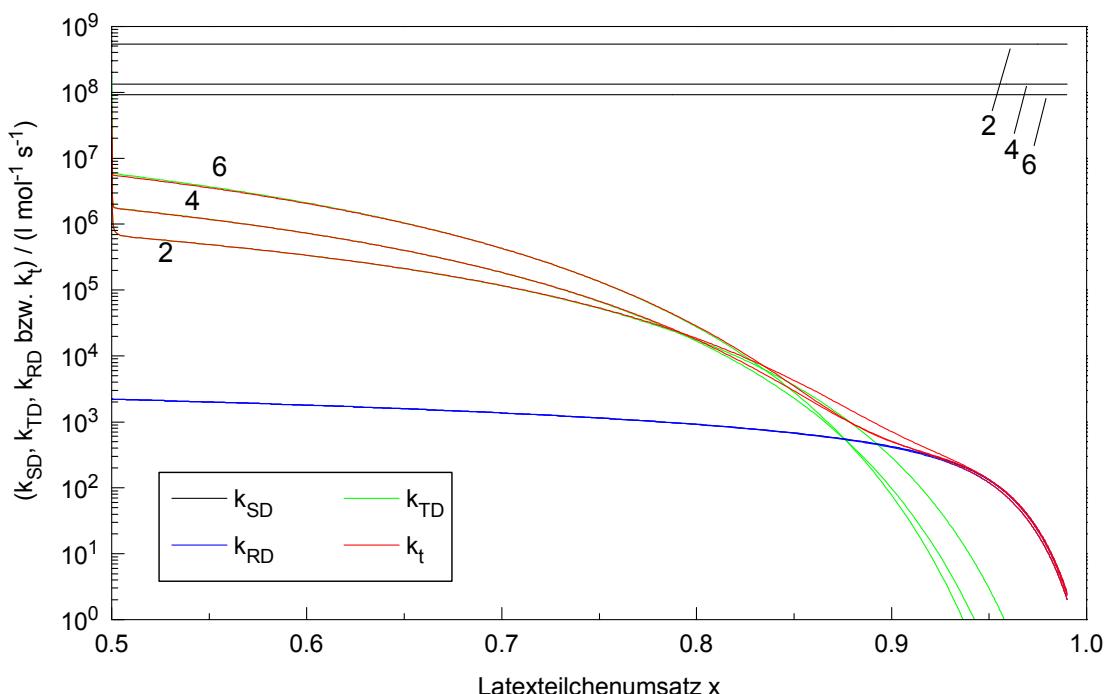


Abbildung 7-37: Zusammensetzung der Abbruchkonstante k_t aus den Geschwindigkeitskonstanten der Segment- (k_{SD}), Translations- (k_{TD}) und Reaktionsdiffusion (k_{RD}) für die Stufen 2, 4 und 6 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

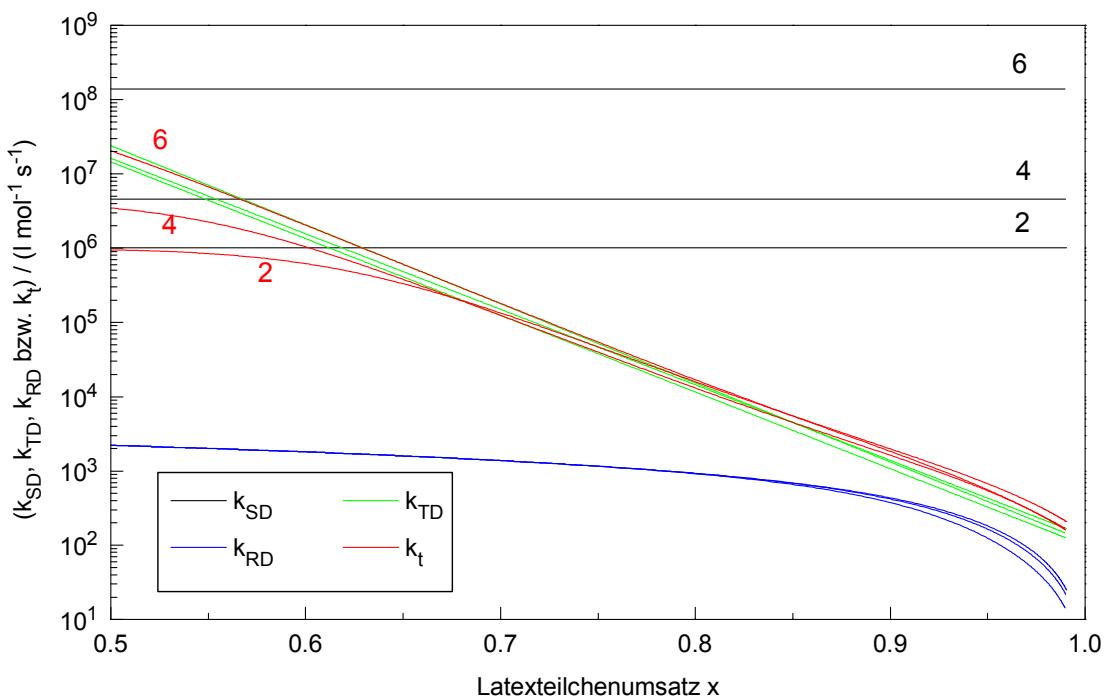


Abbildung 7-38: Zusammensetzung der Abbruchkonstante k_t aus den Geschwindigkeitskonstanten der Segment- (k_{SD}), Translations- (k_{TD}) und Reaktionsdiffusion (k_{RD}) für die Stufen 2, 4 und 6 der Stufopolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback

Weil aber beide Modelle auf demselben Ansatz gründen, müssen die Differenzen durch die verschiedenen Beschreibungen der einzelnen Diffusionsarten verursacht sein. Zur Interpretation der Kurvenverläufe sind in den Abbildungen 7-37 und 7-38 für die Stufen 2, 4 und 6 der Serie 1 die mit den Modellen von Panke bzw. Buback berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Segment-, der Translations- und der Reaktionsdiffusion dargestellt, welche sich gemäß der Gleichung 5-28 zu der Abbruchkonstante k_t verknüpfen.

Bei der Simulation mit dem Modell von Panke nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Segmentdiffusion k_{SD} mit steigender Stufenzahl zwar ab, liegen aber dennoch für alle dargestellten Stufen über den gesamten Umsatzbereich deutlich oberhalb der Werte für die Translationsdiffusion k_{TD} . Damit erweist sich die Translationsdiffusion von Reaktionsbeginn an als geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeitskonstante k_{TD} fällt mit fortschreitender Polymerisation immer stärker ab und erreicht bei Umsätzen von über 80 % die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion k_{RD} . In dem Umsatzintervall von 80 bis 93 % setzt sich die Abbruchkonstante aus der Summe von k_{TD} und k_{RD} zusammen. Für höhere Umsätze ist die Geschwindigkeit der Translationsdiffusion vernachlässigbar gering, so daß ausschließlich die Reaktionsdiffusion die Abbruchgeschwindigkeit bestimmt. Aufgrund der zunehmenden Diffusionshemmung der Wachstumsreaktion in Kombination mit der sich stark reduzierenden Monomerkonzentration erfolgt in diesem Bereich ein steiler Abfall der Abbruchkonstante auf nahezu Null.

Da die Translationsdiffusion in dem Umsatzintervall von 50 bis 80 % geschwindigkeitsbestimmend ist, beschränkt sich die Volumenabhängigkeit auf diejenigen Geleffektparameter, welche in die Beschreibung dieser Diffusionsart einfließen. So wird der stufenweise Anstieg der Abbruchkonstanten durch die Abnahme des Parameters n erzielt, während die Erhöhung von V_t^* diesem Effekt geringfügig entgegenwirkt.

Die Simulation mit dem Modell von Buback führt insofern zu einem anderen Ergebnis, als hier die Geschwindigkeitskonstante der Segmentdiffusion für niedrige Stufenzahlen anfänglich unterhalb des Wertes der Translationsdiffusion liegt. Entsprechend wird die Abbruchgeschwindigkeit für die Stufe 2 zu Reaktionsbeginn allein durch die Geschwindigkeit der Segmentdiffusion bestimmt. Die Stufe 4 hingegen kann einem Übergangsbereich zugeordnet werden, in dem die Translations- und die Segmentdiffusion anfangs gemeinsam die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion festlegen. Bei der Stufe 6 ist die Abbruchkonstante von Beginn an nahezu allein durch die Größe von k_{TD} definiert. Auf der Grundlage des Modells von Buback wird die Umsatzabhängigkeit von k_{TD} bei einer logarithmischen Darstellung durch eine Gerade beschrieben. Ein Bereich, in dem die Geschwindigkeit der Reaktionsdiffusion größer ist als die der Translationsdiffusion, wird hier nicht durchlaufen. Deshalb führt die Reaktionsdiffusion bei Umsätzen von über 80 % nur zu einer geringfügigen Abweichung von dem linearen Verlauf.

Der volumenabhängige Parameter k_{SD} legt den Startpunkt der Kurven für niedrige Stufenzahlen fest. Hier führt die stufenweise Vergrößerung von k_{SD} zu der notwendigen Anhebung der Abbruchkonstante und zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der zweite teilchengrößenabhängige Parameter k_{TD}^0 fließt in die Beschreibung der Translationsdiffusion ein. Seine Erhöhung bewirkt eine Vergrößerung des Achsenabschnitts der die Translationsdiffusion beschreibenden Geraden, deren Steigung durch C_n festgelegt ist. Auf diese Weise wird die Abbruchkonstante ab mittelgroßen Umsätzen der niedrigen Stufen bzw. über den kompletten Umsatzbereich der hohen Stufen angehoben.

Die Ursache für die vergleichsweise geringere Qualität der Anpassungen auf der Grundlage des Modells von Buback liegt in dem linearen Absinken des Logarithmus der Abbruchkonstante im Bereich der Translationsdiffusion. Weil k_t deshalb für Umsätze von über 80 % den zum Nachvollzug der experimentellen Wärmeströme notwendigen steileren Abfall nicht aufweisen kann, unterschreiten die mit diesem Modell berechneten Radikalzahlen im Hochumsatzbereich die Werte des Modells von Panke deutlich. Entsprechend ist der Anstieg des Wärmestroms im Geleffekt zu gering und der Maximalwert liegt zu tief. Die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Translationsdiffusion k_{TD} und dem Umsatz ist für die Beschreibung der Emulsionspolymerisation von Styrol offensichtlich nicht ausreichend.

Wie in der Abbildung 7-39 dargestellt, lässt sich auch für die Stufen 2 bis 11 der Serie 2 unter Einsatz des Modells von Panke ein stufenweiser Anstieg der stochastisch

ermittelten deterministischen Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t mit wachsendem Partikelvolumen nachweisen. Zur Ermöglichung eines Vergleichs zeigt die Abbildung 7-40 die Umsatzabhängigkeit der stochastischen Abbruchkonstante c_t dieser Serie.

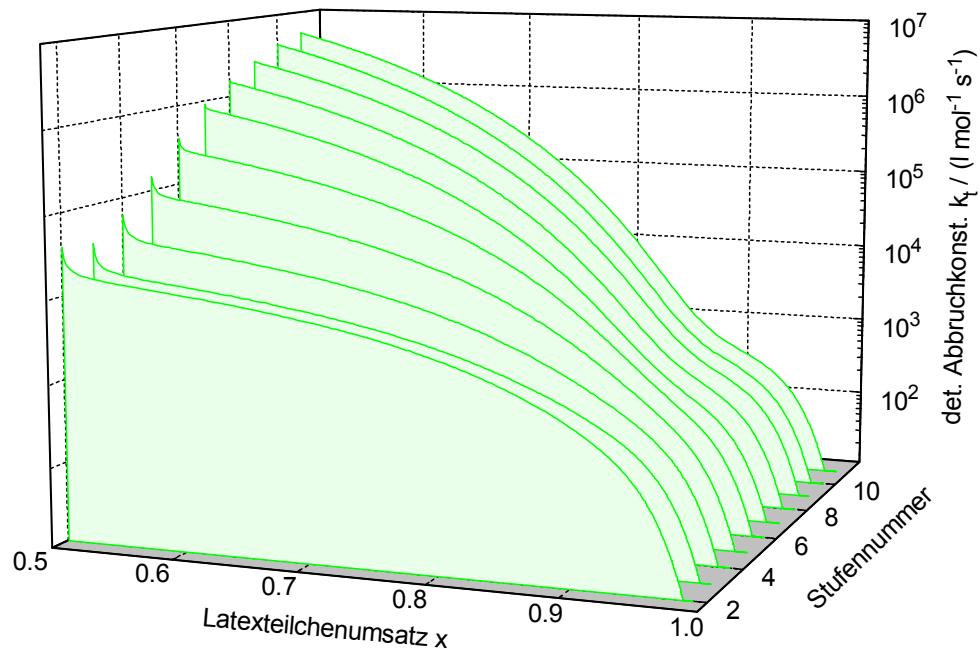


Abbildung 7-39: Umsatzabhängigkeit der deterministischen Abbruchkonstante für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke

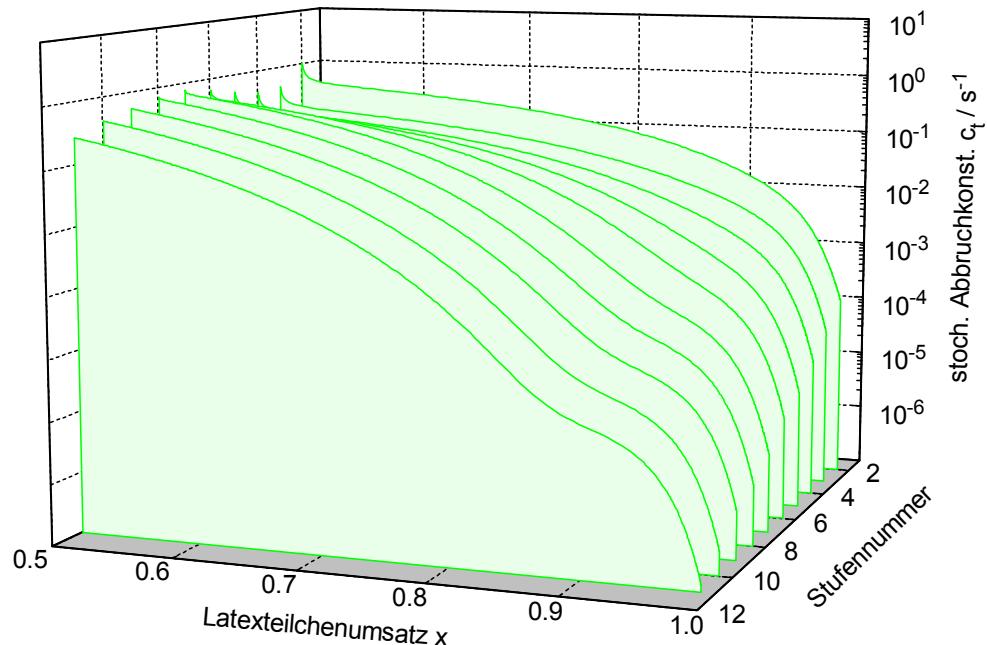


Abbildung 7-40: Umsatzabhängigkeit der stochastischen Abbruchkonstante für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke

Die stochastischen Abbruchkonstanten stimmen im Gegensatz zu den deterministischen Größen zu Reaktionsbeginn für alle Stufen annähernd überein. Folglich muß die individuelle Anpassung der Geleffektparameter die Volumenabhängigkeit

der stochastischen Abbruchkonstante im mittleren Umsatzbereich nahezu aufheben. Je mehr sich die deterministischen Abbruchkonstanten der einzelnen Stufen mit zunehmendem Umsatz annähern, umso weniger ausgeprägt ist die Kompensation der Volumenabhängigkeit von c_t . Damit ergeben sich in dem Bereich, in welchem die Reaktionsdiffusion die Abbruchgeschwindigkeit bestimmt, maximale Differenzen der stochastischen Abbruchkonstanten.

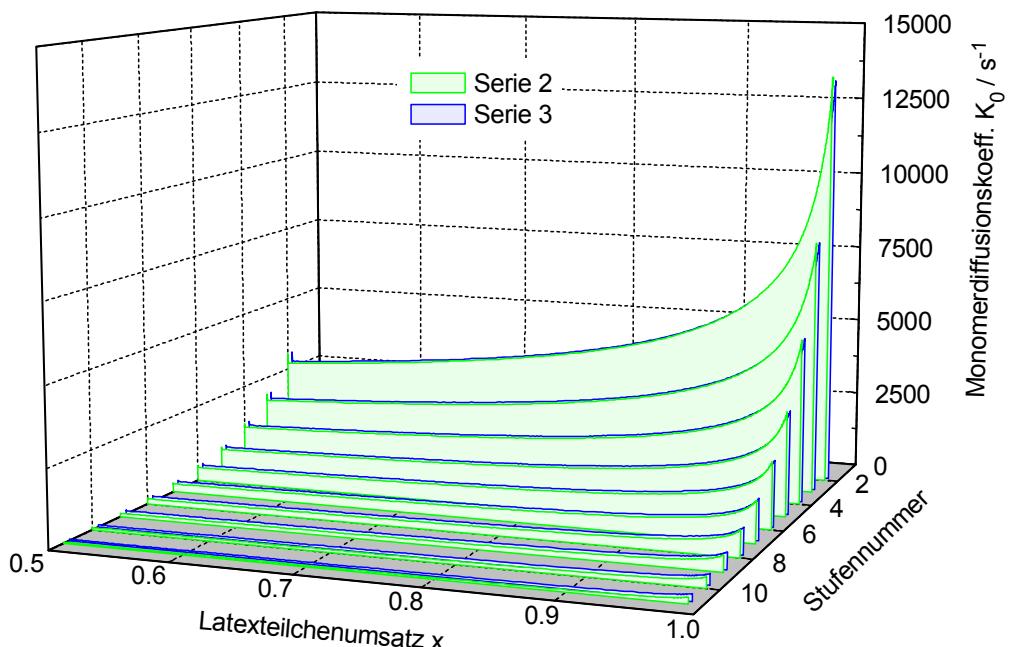


Abbildung 7-41: Umsatzabhängigkeit des Koeffizienten der Monomerradikaldiffusion für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und 3 nach dem Modell von Panke

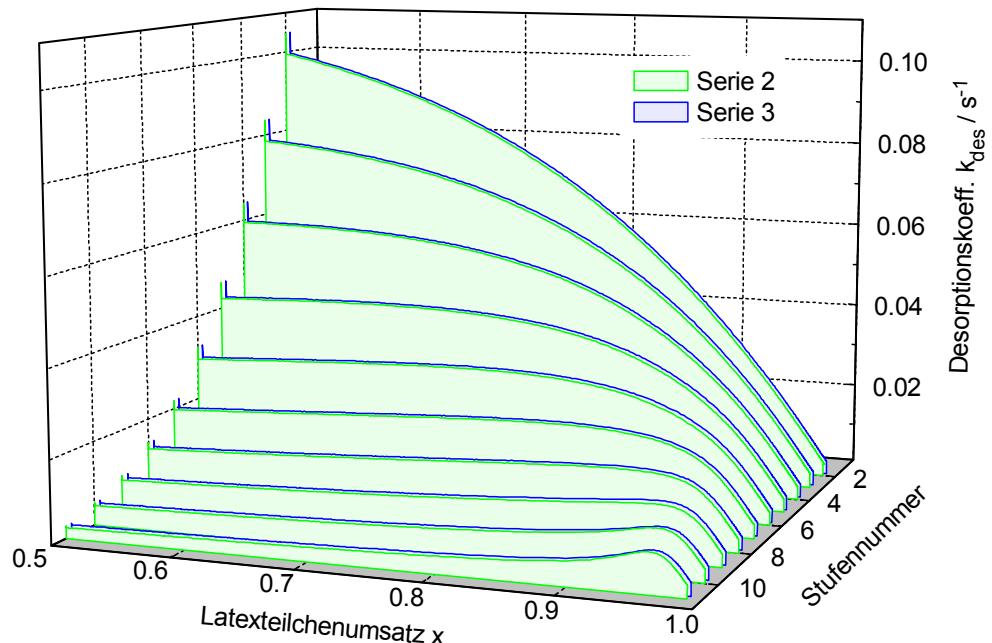


Abbildung 7-42: Umsatzabhängigkeit des Desorptionskoeffizienten für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und 3 nach dem Modell von Panke

Es ergeben sich bei der Auftragung beider Koeffizienten über den Latexteilchenumsatz identische Kurvenverläufe für die Serien 2 und 3 aufgrund der für alle Stufen jeweils übereinstimmenden Teilchengrößen. Die geringfügigen Abweichungen bezüglich k_{des} haben ihren Ursprung in der stochastischen Berechnungsweise.

Der Koeffizient der Monomerradikaldiffusion nimmt aufgrund seiner umgekehrten Proportionalität zu dem Quadrat des Teilchenradius mit wachsender Stufenzahl ab. Im Verlauf einer Polymerisation führt das Absinken des Verteilungskoeffizienten m_d im Zusammenspiel mit der Verringerung des Partikelradius zu einem immer steileren Anstieg von K_0 .

Aus der stufenweisen Verminderung von K_0 resultiert ein analoges Absinken des Desorptionskoeffizienten k_{des} . Allen Kurven ist gemeinsam, daß sie für einen gegen 100 % laufenden Umsatz den Wert Null anstreben. Während die zu den Stufen 2 bis 4 gehörigen Kurven stetig fallende Verläufe aufweisen, durchschreiten die Kurven der Stufen 5 bis 11 ein Maximum, welches sich mit fortlaufender Stufenzahl zu höheren Umsätzen verschiebt. Dieses Verhalten deutet auf zwei gegenläufige Effekte hin. Die niedrigen Stufen weisen aufgrund ihres großen Wertes für K_0 eine hohe Desorptionswahrscheinlichkeit auf, so daß der überwiegende Teil der durch Übertragung gebildeten Monomerradikale desorbiert. In diesem Fall ist der Verlauf von k_{des} über den gesamten Umsatzbereich durch die Abnahme der Übertragungsgeschwindigkeit aufgrund der sinkenden Monomerkonzentration sowie der Verringerung der Transferkonstante k_{tr} bestimmt. Die oberen Stufen sind dagegen durch einen kleinen Wert von K_0 charakterisiert, bei dem die Desorptionswahrscheinlichkeit so gering ist, daß die Abnahme der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion als ein mit dem Austritt konkurrierender Prozeß zunächst einen Anstieg des Desorptionskoeffizienten zur Folge hat. Aber mit weiterer Verringerung der Monomerkonzentration in Kombination mit dem Absinken von k_{tr} wird nun auch hier zunehmend die Monomerübertragung geschwindigkeitsbestimmend, so daß k_{des} nach dem Durchlaufen eines Maximums abfällt.

Allerdings zeigen diese Kurvenverläufe insbesondere in dem Bereich hoher Umsätze aufgrund einer Vereinfachung im Modellansatz Abweichungen von der Realität. So wird bei der Simulation bezüglich des Monomerradikals ein konstanter Diffusionskoeffizient für die Latexphase D_p vorausgesetzt. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomerradikals nimmt aber mit zunehmendem Umsatz aufgrund der steigenden Viskosität der Reaktionsmischung stetig ab, so daß D_p und K_0 entsprechend kleiner werden. Damit ist der Austritt eines Radikals im Hochumsatzbereich als eher unwahrscheinlich zu betrachten.

Die Abbildungen 7-43 und 7-44 stellen die Umsatzabhängigkeit des Primäreintrittskoeffizienten σ_{pe} sowie des effektiven Eintrittskoeffizienten σ_{eff} für die Stufen 2 bis 11 der Serien 2 und 3 dar.

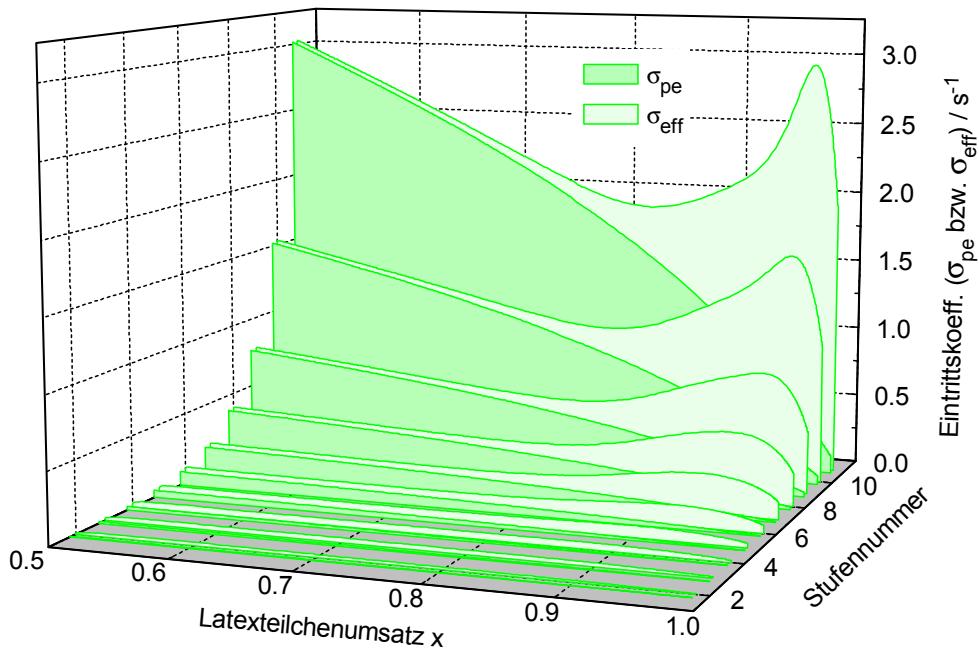


Abbildung 7-43: Umsatzabhängigkeit des primären (σ_{pe}) bzw. effektiven (σ_{eff}) Eintrittskoeffizienten für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke ($I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

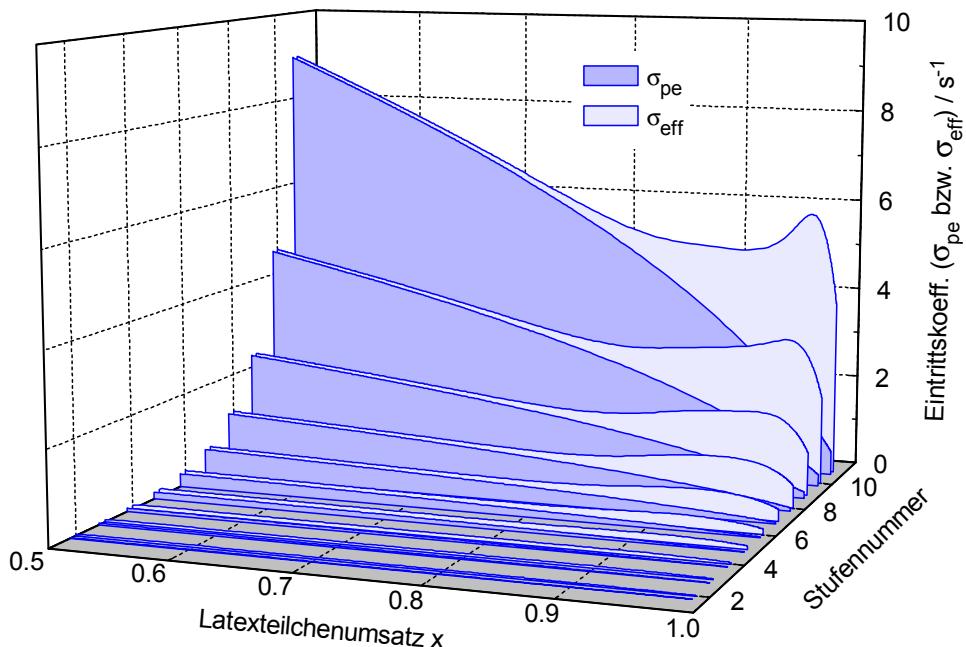


Abbildung 7-44: Umsatzabhängigkeit des primären (σ_{pe}) bzw. effektiven (σ_{eff}) Eintrittskoeffizienten für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Panke ($I_0 = 7.313 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Die beiden Diagramme zeigen erwartungsgemäß, daß sich der Primäreintrittskoeffizient von Stufe zu Stufe verdoppelt, da jeweils eine Halbierung der Teilchenzahl erfolgt. Im Verlauf einer Polymerisation nimmt σ_{pe} bedingt durch die sinkende Initiatorkonzentration sowie die fallende Monomerkonzentration im Wasser stetig ab. Der effektive Eintrittskoeffizient hingegen durchschreitet nach einem abfallenden

Verlauf bis in den Bereich des Geleffekts ein Maximum. Die Differenz eines zusammengehörigen Kurvenpaars stellt den Wiedereintrittskoeffizienten σ_{re} dar, in welchem sich die Ursache für die Existenz des Maximums von σ_{eff} verbirgt. Wie in dem Kapitel 7.3.1. beschrieben, führt die Modellierung zu dem Ergebnis, daß praktisch alle desorbierten Monomerradikale wiedereintreten, bevor es zu einer Reaktion in der Wasserphase kommt. In diesem Fall ist σ_{re} nahezu identisch mit der Austrittsgeschwindigkeit $k_{des} \bar{n}$. Im Anfangsbereich sinkt der Wiedereintrittskoeffizient mit fortlaufender Stufenzahl — trotz eines leichten Anstiegs der mittleren Radikalzahl — aufgrund des wachsenden Teilchendurchmessers ab. Bei der Simulation des Hochumsatzbereichs bleibt die durch die Abnahme des Diffusionskoeffizienten D_p verursachte Verringerung der Desorptionswahrscheinlichkeit unberücksichtigt, so daß wegen des starken Anstiegs der mittleren Radikalzahl infolge des Geleffekts ein ausgeprägter Radikalaustritt und nachfolgender Wiedereintritt stattfindet. Weil die mittlere Radikalzahl im Bereich der Selbstbeschleunigung von Stufe zu Stufe überproportional anwächst, nimmt die Höhe des Maximums von σ_{re} trotz des sinkenden Desorptionskoeffizienten zu.

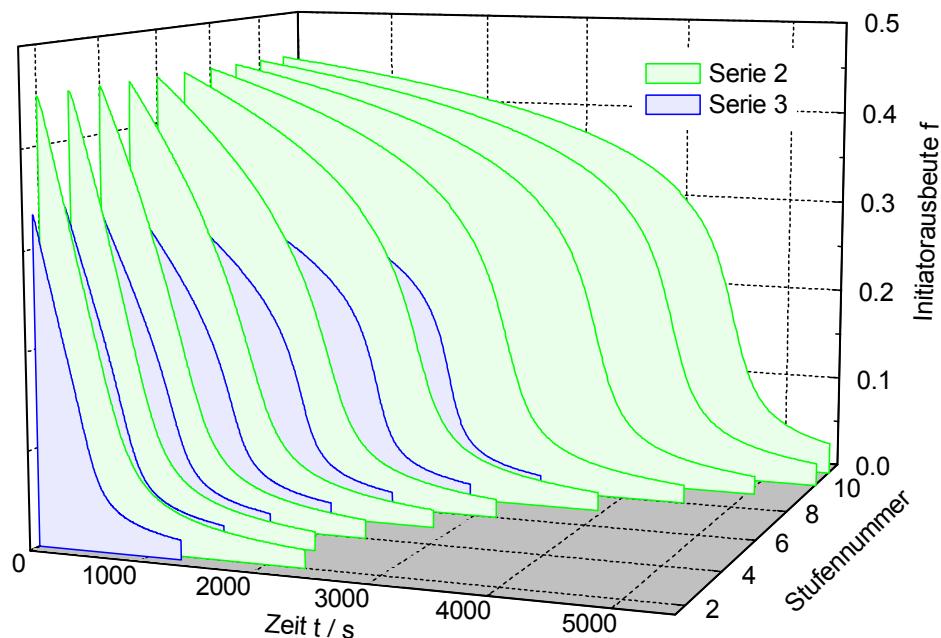


Abbildung 7-45: Zeitabhängigkeit des Initiatorausbeutfaktors für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und 3 nach dem Modell von Panke

Ein Vergleich der Abbildungen 7-43 und 7-44 führt zu der Feststellung, daß der Anteil des Wiedereintritts an der effektiven Eintrittsgeschwindigkeit im Hochumsatzbereich für die Serie 3 trotz ihrer vergleichsweise höheren Radikalzahlen geringer ist. Die Ursache liegt darin begründet, daß für die Serie 3 wegen ihrer bezüglich zur Serie 2 vierfachen Initiatorkonzentration nahezu dreimal so große Primäreintrittskoeffizienten erhalten werden. Es existiert zwischen σ_{pe} und der Initiatorkonzentration somit keine Proportionalität. Entsprechend muß die Initiatorausbeute der Serie 3 für alle Stufen deutlich unterhalb der zur Serie 2 gehörenden Werte liegen. Dieser

Sachverhalt wird anhand der Abbildung 7-45, in welcher die Zeitabhängigkeit des Initiatorausbeutefaktors f für die Stufen 2 bis 11 der beiden Serien dargestellt ist, belegt.

In der Abnahme der Initiatorausbeute mit fortlaufender Reaktionsdauer spiegelt sich die Verringerung der wäßrigen Monomerkonzentration M_{aq} wider. Der starke Abfall von f im Hochumsatzbereich ist somit durch den Geleffekt verursacht.

In der Abbildung 7-46 sind die deterministisch und stochastisch auf der Grundlage des Modells von Panke berechneten kumulativen Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n aller Stufen der Serie 1 einander gegenübergestellt; eine entsprechende Nebeneinanderstellung der kumulativen Massenmittel \bar{M}_w zeigt die Abbildung 7-47. Zwecks Ermöglichung eines Vergleichs beider Verfahren ist bei der Monte-Carlo-Simulation für sämtliche Stufen auf eine Berücksichtigung der Molmassen der jeweiligen Vorstufe verzichtet worden. Damit beinhalten die dargestellten Kurven die kumulativen Zahlen- bzw. Massenmittel des pro Stufe frisch entstehenden Polymers.

Die stochastisch berechneten Molmassen liegen jeweils oberhalb der deterministischen Werte, wobei die Differenzen mit zunehmender Stufenzahl geringer werden. Weiterhin lässt sich feststellen, daß die Zahlenmittel eine bessere Übereinstimmung aufweisen als die Massenmittel. Die Abweichungen haben ihre Ursache vorrangig in den vereinfachenden Annahmen, auf welche die Herleitung der Momentengleichungen gründet. Aber auch die geringfügigen Unterschiede zwischen den kinetischen Simulationsergebnissen beider Verfahren führen zu Differenzen der Molmassen. Die Ergebnisse der stochastischen Modellierung können als realitätsnäher betrachtet werden.

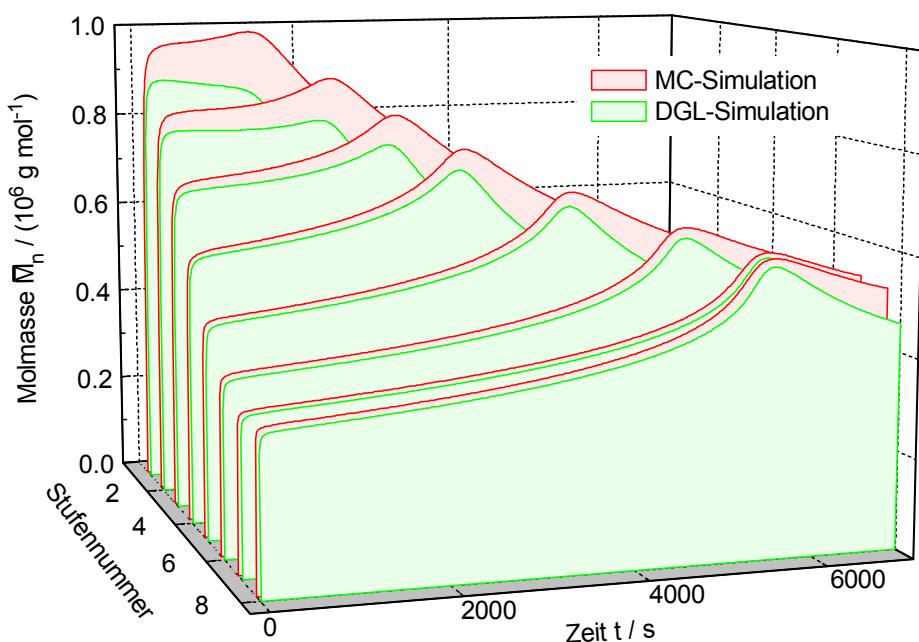


Abbildung 7-46: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten kumulativen Zahlenmittel der Molmasse des Frischpolymers ($\bar{M}_{w,0} = 0$) für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

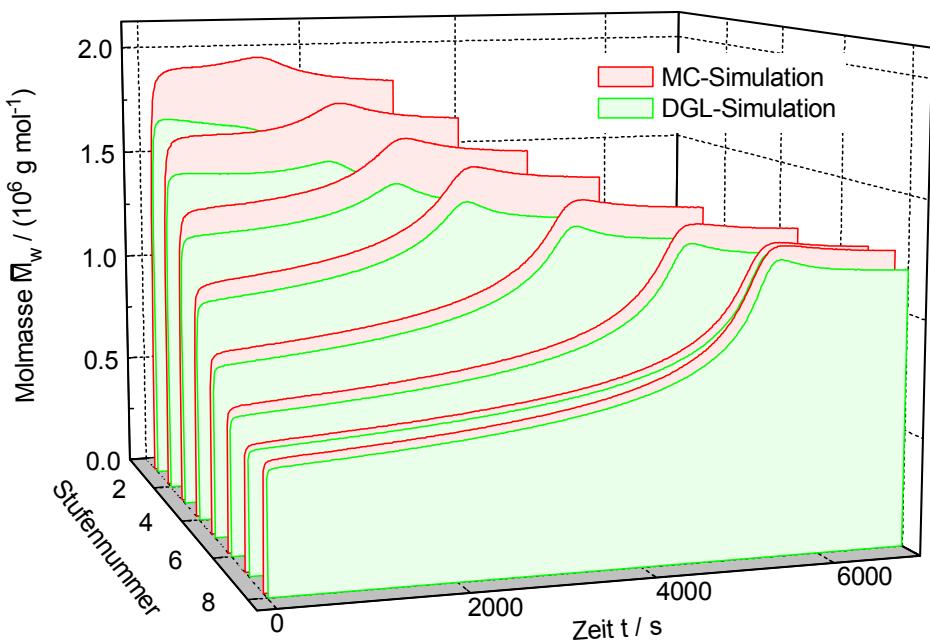


Abbildung 7-47: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten kumulativen Massenmittel der Molmasse des Frischpolymers ($\bar{M}_{w,0} = 0$) für die Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke

Für die Abnahme der Molmassen mit steigender Stufenzahl sind in erster Linie zwei Gründe verantwortlich. So wird zum einen aufgrund des wachsenden Teilchenvolumens der Einfluß der Kompartimentierung von Radikalen geringer, was mit einer Annäherung des kinetischen Verhaltens an die Massekinetik einhergeht. Zum anderen verdoppelt sich der Primäreintrittskoeffizient von Stufe zu Stufe, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für eine frühzeitige Terminierung der Radikale erhöht.

Aber auch der Radikalaustritt wirkt sich auf die Größe der Molmassen aus. So erhöht der in der Simulation berücksichtigte, nahezu vollständige Wiedereintritt aller desorbierten Monomerradikale die Zahl der Abbruchmöglichkeiten und senkt folglich die Radikallebensdauer. Weil die Wiedereintrittsgeschwindigkeit im Anfangsbereich mit steigender Stufenzahl abnimmt, wird die Erniedrigung der Molmassen infolge der Desorption stetig kleiner. Im Bereich des Geleffekts hingegen führt das fortschreitend höhere Maximum der Wiedereintrittsgeschwindigkeit zu einer zunehmend stärkeren Verringerung der Molmassen.

In der Abbildung 7-48 sind die für die Stufen 1 bis 5 der Serie 1 experimentell ermittelten Massenmittel der Molmasse \bar{M}_w den basierend auf den Modellen von Panke und Buback berechneten Werten gegenübergestellt. In der Simulation wird jeweils die experimentelle Molmasse der Vorstufe zu Reaktionsende als Anfangswert für die darauffolgende Stufe eingesetzt. Dies führt im Vergleich zu der ausschließlichen Betrachtung der Molmassen des Frischpolymers in der Abbildung 7-47 zu einer deutlichen Angleichung der Massenmittel aller Stufen.

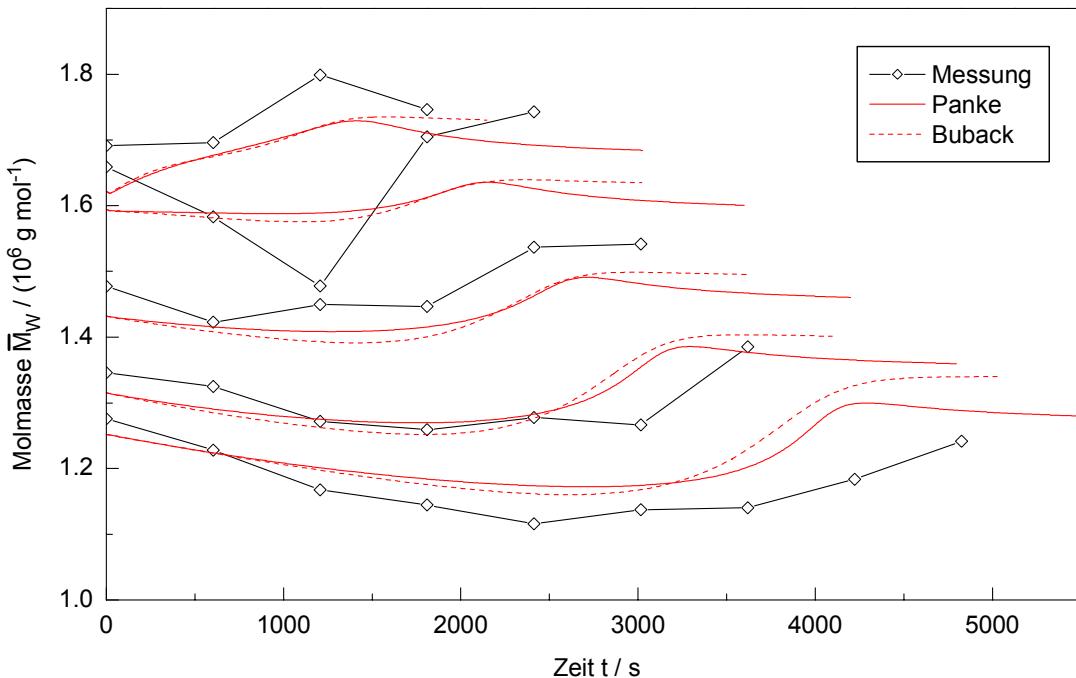


Abbildung 7-48: Vergleich der experimentellen und der nach den Modellen von Panke sowie Buback simulierten kumulativen Massenmittel der Molmasse ($\bar{M}_{w,0} = \bar{M}_{w,\text{exp}}$) für die Stufen 1 bis 5 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß zwischen den Molmassen beider Geleffektmodelle leichte Abweichungen bestehen. Während das Modell von Panke in dem Bereich mittlerer Umsätze geringfügig größere Massenmittel liefert, überschreiten im Hochumsatzbereich die mit dem Modell von Buback berechneten Molmassen die Werte des Panke-Modells deutlicher. Diese Differenzen können einerseits darauf zurückgeführt werden, daß das Modell von Panke im Gegensatz zu dem von Buback die Diffusionshemmung der Übertragungsreaktion berücksichtigt, was zu einer Erhöhung der Molmassen führt. Andererseits aber spiegeln sich in den Abweichungen auch Differenzen der kinetischen Simulationsergebnisse wider. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Massenmittel beider Modelle ist als gut zu bewerten.

Für die Simulation der Serien 2 und 3 werden in sämtlichen Stufen die berechneten kumulativen mittleren Molmassen der jeweiligen Vorstufe als Startwerte eingesetzt, so daß die Kettenlängen des in allen vorherigen Stufen gebildeten Polymers einfließen. Die auf diese Weise erhaltenen massenmittleren Molmassen der Stufen 2 bis 11 beider Serien sind in der Abbildung 7-49 einander gegenübergestellt. Dabei liegen die Molmassen der Serie 3 aufgrund ihrer vierfachen Initiatorkonzentration für jede Stufe deutlich unterhalb der für die Serie 2 ermittelten Werte. Innerhalb beider Serien durchläuft \bar{M}_w ein Maximum, weil das Massenmittel des Ausgangslatex mit $2.29 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ die in den niederstufigen Polymerisationen gebildeten Molmassen signifikant unterschreitet. Da sich der Polymerisationsgrad des frisch entstehenden Polymers mit fortlaufender Stufenzahl verringert, nimmt auch die Molmasse des Gesamtpolymers jeweils etwa von der Stufe 5 an ab.

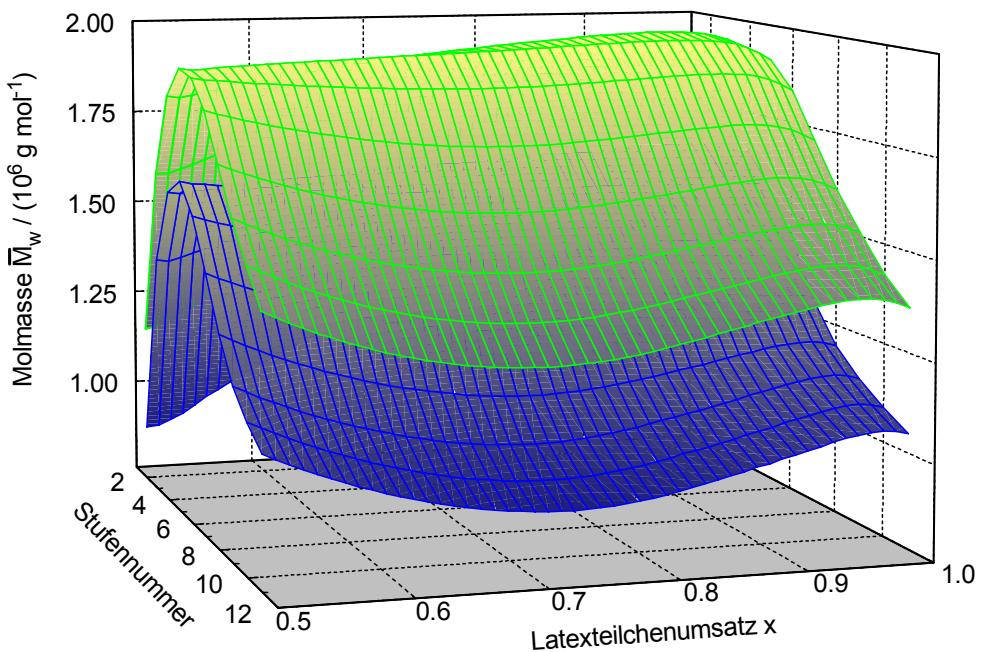


Abbildung 7-49: Vergleich der kumulativen Massenmittel der Molmasse ($\bar{M}_{w,0} = \bar{M}_{w,\text{theo}^2}$) für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 und 3 nach dem Modell von Panke

Stufe	Serie 1			Serie 2			Serie 3		
	$\bar{M}_{w,\text{exp}}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$	$\bar{M}_{w,\text{exp}}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$	$\bar{M}_{w,\text{exp}}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$
1	1.659	1.760	1.760	1.172	-	-	0.899	-	-
2	1.477	1.667	1.718	1.862	1.612	1.612	1.171	1.379	1.379
3	1.346	1.512	1.632	2.279	1.957	1.833	1.067	1.473	1.579
4	1.276	1.400	1.576	2.304	2.143	1.917	0.850	1.366	1.625
5	1.159	1.309	1.508	2.156	2.099	1.905	0.698	1.160	1.552
6	0.932	1.216	1.392	1.858	1.944	1.836	0.625	0.996	1.428
7	0.952	1.104	1.327	1.610	1.729	1.716	0.574	0.890	1.296
8	0.925	1.077	1.278	1.545	1.549	1.602	0.531	0.829	1.195
9				1.526	1.483	1.509	0.556	0.799	1.135
10				1.504	1.434	1.423	0.559	0.794	1.087
11				1.506	1.401	1.362	0.558	0.781	1.049
12							0.564	0.781	1.029
13							0.546	0.782	1.018
14							0.559	0.765	1.004

Tabelle 7-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen kumulativen Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w / (10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ für die Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 1 bis 3 nach dem Modell von Panke

$\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$: experimentelle Molmasse der Vorstufe als Startwert

$\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$: simulierte Molmasse der Vorstufe als Startwert

In der Tabelle 7-1 werden die experimentellen Molmassen aller Stufen der Serien 1 bis 3 mit den entsprechenden theoretischen Werten verglichen. Dabei wird für die Simulation von $\bar{M}_{w,\text{theo}}^1$ für jede Stufe das gemessene kumulative Massenmittel der vorherigen Polymerisation als Ausgangsmolmasse eingesetzt, während für $\bar{M}_{w,\text{theo}}^2$ der berechnete Wert der jeweiligen Vorstufe als Startwert Verwendung findet. Diese Aufstellung führt zu dem Ergebnis, daß die experimentellen Molmassen der Serien 1 und 2 gut mit der Monte-Carlo-Simulation nachvollzogen werden können. Für die Serie 3 zeigen sich dagegen größere Abweichungen, wobei die berechneten Molmassen zum Teil deutlich die experimentellen Werte überschreiten. Die Aussagekraft dieser Bewertung ist jedoch dadurch eingeschränkt, daß die theoretischen Massenmittel keine Absolutwerte darstellen, sondern von dem maximalen Simulationsumsatz abhängig sind.

7.3.2. Emulsionspolymerisation von Styrol mit Start im Intervall II

Für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II enthält das Bilanzvolumen der Monte-Carlo-Simulation im Durchschnitt ca. $7.5 \cdot 10^{13}$ Monomere. Während für die Serie 7 (120 nm-Saat) im Mittel 700 Partikel in die Simulation einfließen, liegt die Teilchenzahl für die Serie 8 aufgrund des deutlich geringeren Teilchendurchmessers (56 nm- Saat) bei 8128. Eine Zusammenstellung der simulierten Monomer- und Latexteilchenzahlen sowie der CPU-Zeiten für alle Polymerisationen mit Start im Intervall II ist im Anhang 9.10.1. zu finden.

Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Simulationsergebnisse beruhen auf der Verwendung des Hochumsatzmodells von Panke.

In den Abbildungen 7-50 bis 7-53 werden die stochastisch berechneten Wärimestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Serien 5 bis 8 mit den entsprechenden deterministischen Ergebnissen verglichen. Weiterhin sind die experimentellen Wärimestromkurven in die Diagramme eingefügt.

Diese Diagramme belegen, daß die mit den beiden Verfahren ermittelten Wärimestromkurven für alle Serien eine auffallend gute Übereinstimmung innerhalb des Intervalls II sowie über weite Bereiche des Intervalls III aufweisen. Lediglich im Hochumsatzbereich sind geringfügige Differenzen zu konstatieren, die auf einer zeitlichen Verschiebung der Geleffektpeaks beruhen. Die nach den beiden Verfahren berechneten mittleren Radikalzahlen sind weitgehend identisch; minimale Differenzen treten auch hier ausschließlich im Bereich der Selbstbeschleunigung auf.

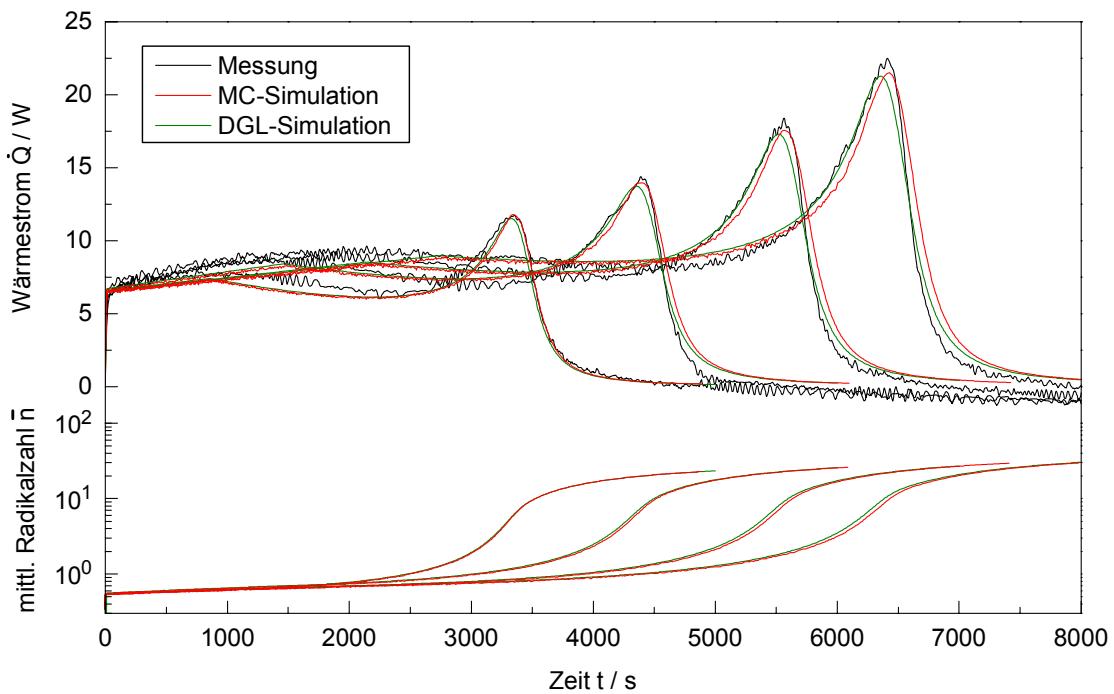


Abbildung 7-50: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5

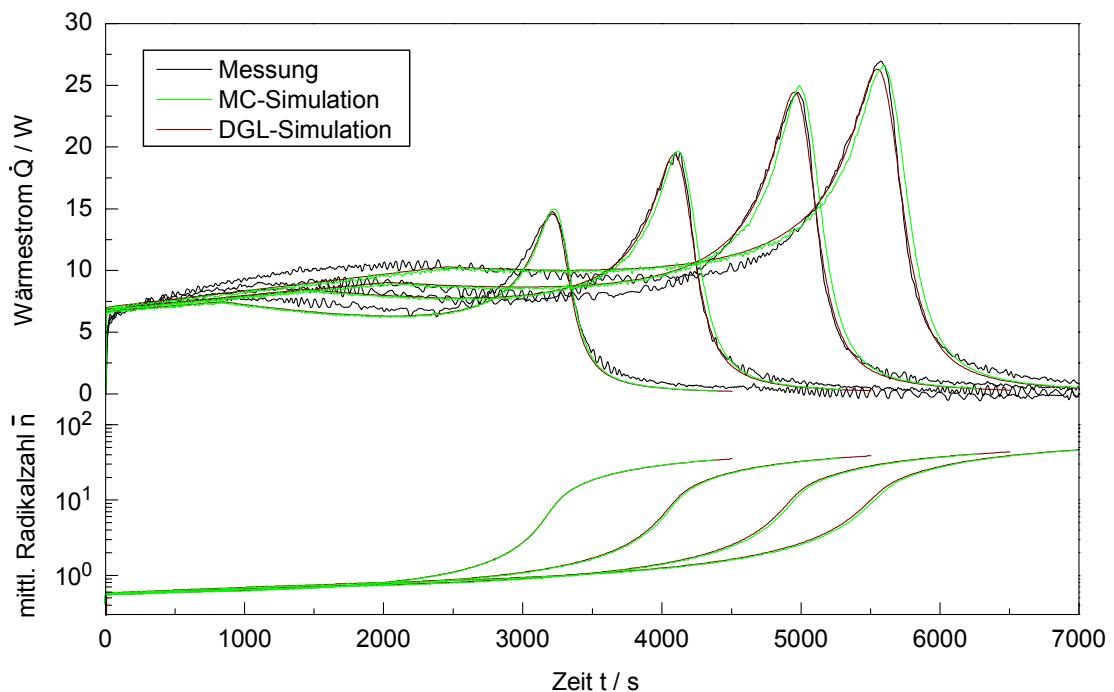


Abbildung 7-51: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 6

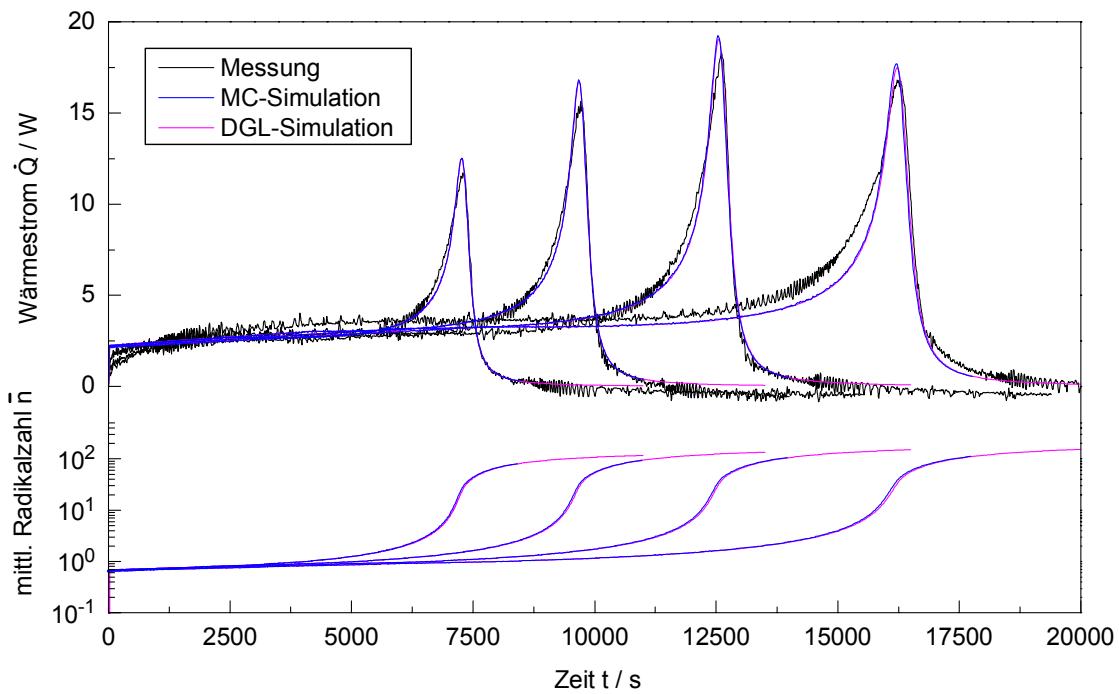


Abbildung 7-52: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7

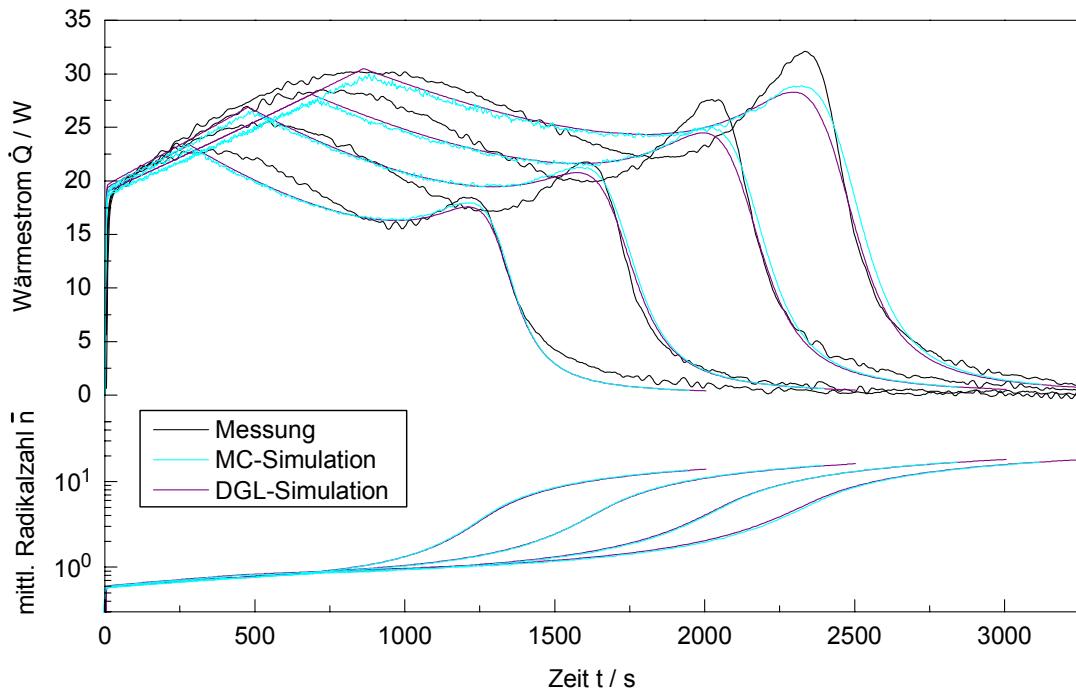


Abbildung 7-53: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen der Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 8

Ein Vergleich der Abbildungen 7-50 und 7-51 führt zu dem Ergebnis, daß die bezüglich zu der Serie 5 verdoppelte Initiatorkonzentration der Serie 6 bei identischer Teilchengröße anfänglich einen relativ geringen Einfluß auf die mittlere Radikalzahl ausübt. Erst im Bereich hoher Umsätze hat die größere Radikaleintrittsgeschwindigkeit trotz Verringerung des eigentlichen Geleffekts aufgrund der niedrigeren Mol-

massen eine stärkere Akkumulation von Radikalen zur Folge. Die mittleren Radikalzahlen der Serie 8 mit einer im Vergleich zu der Serie 5 vierfachen Initiatorkonzentration stimmen im Anfangsbereich annähernd mit denen der Serien 5 und 6 überein, während sie im Hochumsatzbereich wegen der geringeren Teilchengröße deutlich kleiner sind. Die Serie 7 weist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Reaktion die höchsten Radikalzahlen auf, da sie durch ein vergleichsweise großes Partikelvolumen des Ausgangslatex sowie durch einen hohen Primäreintrittskoeffizienten infolge der niedrigen Teilchenzahl charakterisiert ist. Der Anstieg des simulierten Wärmestroms während der Teilchenwachstumsphase basiert auf einer Zunahme der Radikalzahlen in den Latexteilchen. Die Ursachen für diesen Radikalzuwachs sollen anhand der Abbildung 7-54, welche einen Vergleich des ideal- und realkinetischen Verlaufs des deterministisch berechneten Wärmestroms sowie der mittleren Radikalzahl mit und ohne Desorption für die dritte Polymerisation der Serie 8 zeigt, erläutert werden. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, hat der Radikalaustritt aufgrund der geringen Partikelvolumina dieser Serie sowohl unter ideal- als auch unter realkinetischen Bedingungen einen bedeutsamen Einfluß auf die Höhe des Wärmestroms und folglich auch auf die Reaktionsdauer.

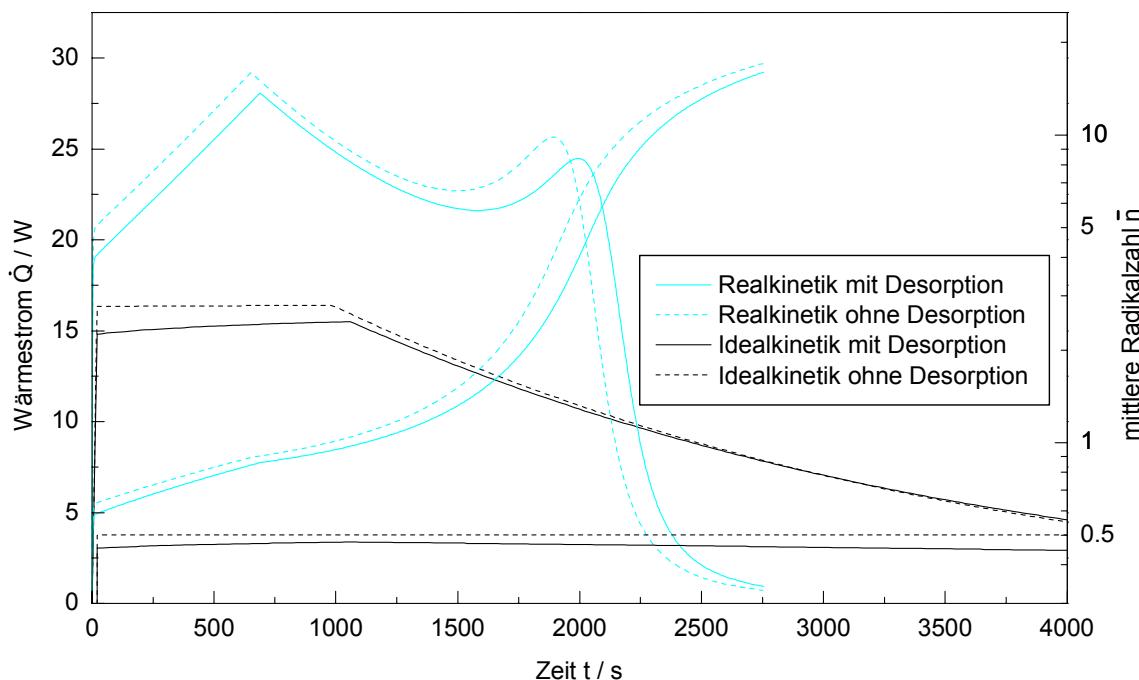


Abbildung 7-54: Vergleich des ideal- und realkinetischen Verlaufs des deterministisch berechneten Wärmestroms sowie der mittleren Radikalzahl mit und ohne Desorption für die Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 8 mit einem Polymer-Monomer-Massenverhältnis von 1/8

Die Beschleunigung der Polymerisation innerhalb des Intervalls II wird zum einen durch die Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit aufgrund des Volumenanstiegs infolge der Einstellung des Quellungsgleichgewichts verursacht. Die Größe dieses Effekts lässt sich anhand der idealkinetischen Kurvenpaare, welche unter der Ausschaltung des Geleffekts erhalten werden, abschätzen. Bei einer Vernachlässigung der

Desorption ist die Teilchenwachstumsphase durch eine nahezu konstante Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Die zugehörige Radikalzahl von 0.5 belegt, daß unter diesen Voraussetzungen der Fall 2 der Smith-Ewart-Theorie eingestellt ist. Bei einer Berücksichtigung des Radikalaustritts zeigt sich hingegen ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit für das Intervall II, der praktisch alleinig durch die Verringerung der Desorptionsgeschwindigkeit verursacht wird. In diesem Fall liegen die mittleren Radikalzahlen unterhalb von 0.5, weil der nahezu vollständige Wiedereintritt aller desorbierten Monomerradikale eine Verminderung der Kompartimentierung von Radikalen zur Folge hat.

Aber auch der Abbruchkoeffizient C ist gemäß der Gleichung 5-65 von der Teilchengröße abhängig. So führt die Zunahme des Partikelvolumens zu einer Erniedrigung von C und damit zu einem Anstieg der mittleren Radikalzahl. Dieser Effekt ist im idealkinetischen Fall vernachlässigbar klein. Denn für große Abbruchkonstanten k_t ist C trotz Verringerung durch den Volumenanstieg immer so groß, daß innerhalb der Teilchenwachstumsphase der Fall 2 der Smith-Ewart-Theorie eingestellt ist und bleibt. Damit besteht praktisch keine Abhängigkeit zwischen der mittleren Radikalzahl und der Abbruchkonstante. Der simulierte Geleffekt führt jedoch zu einer deutlichen Abnahme von k_t , so daß sich das System allmählich dem Fall 3 der Smith-Ewart-Theorie annähert. Für niedrige Abbruchkonstanten erweist sich die mittlere Radikalzahl als stark abhängig von C und ihre Volumenabhängigkeit ist merklich. Die zusätzliche Berücksichtigung der Desorption in der realkinetischen Simulation führt im Intervall II zu einer Vergrößerung der Steigung der die mittlere Radikalzahl und den Wärmestrom beschreibenden Kurven.

Bei der Simulation auf der Grundlage des Modells von Panke erfolgt eine zusätzliche Beschleunigung der Polymerisation durch eine Verringerung der Abbruchkonstante innerhalb der Teilchenwachstumsphase. Das Absinken von k_t kann in Anbetracht des in dieser Reaktionsphase konstanten Latexteilchenumsatzes nur auf eine Erhöhung der Molmassen zurückgeführt werden. Die Abbildung 7-55, in welcher die deterministisch und stochastisch berechneten kumulativen Massenmittel der Molmasse \bar{M}_w , die Abbruchgeschwindigkeitskonstanten sowie die mittleren Radikalzahlen für die Serie 5 einander gegenübergestellt sind, belegt diesen Zusammenhang.

Die Unterschiede der mit einem Verfahren simulierten Abbruchkonstanten im Bereich des Intervalls II beruhen auf der individuellen Anpassung der einzelnen Polymerisationen innerhalb einer Serie. Die systematischen Abweichungen zwischen den deterministisch und stochastisch berechneten Abbruchkonstanten werden durch die Differenzen der mit beiden Modellen ermittelten Molmassen verursacht. Dabei bewirken die höheren Massenmittel in der stochastischen Simulation eine stärkere Diffusionshemmung der Terminierungsreaktion und führen zu entsprechend geringeren Abbruchkonstanten.

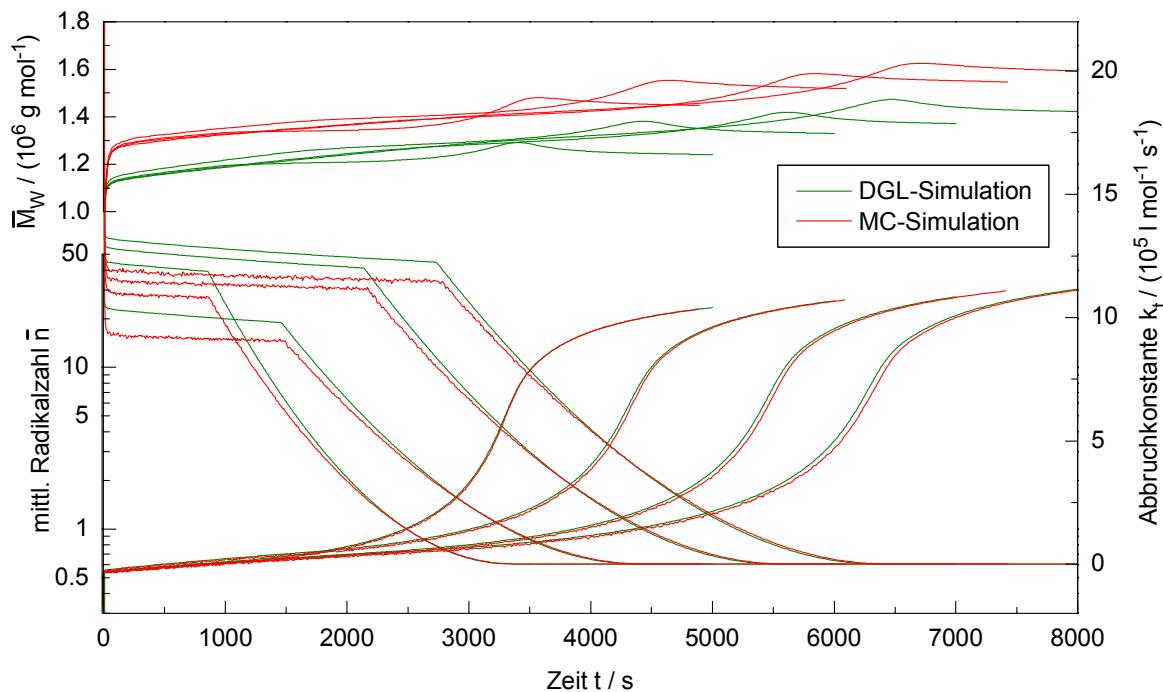


Abbildung 7-55: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten kumulativen Massenmittel der Molmasse, der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten und der mittleren Radikalzahlen für die Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5

Die Übereinstimmung der mittleren Radikalzahlen beider Verfahren bis zu hohen Umsätzen beweist jedoch, daß diese Differenzen nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Da nur die Translationsdiffusion von der Molmasse abhängt, kennzeichnen die Abweichungen der deterministisch und stochastisch berechneten Abbruchkonstanten das Umsatzintervall, in dem diese Diffusionsart die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion festlegt. Die von Reaktionsbeginn an auftretenden Unterschiede beweisen, daß ein Bereich, welcher durch die Geschwindigkeit der Segmentdiffusion bestimmt ist, aufgrund des durch das Quellungsgleichgewicht minimierten Startumsatzes nicht erreicht wird. Die Angleichung der Abbruchkonstanten beider Verfahren erfolgt in jener Region, in welcher die Reaktionsdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird.

In den Abbildungen 7-56 und 7-57 sind die mit der Monte-Carlo-Methode berechneten deterministischen sowie stochastischen Abbruchkonstanten, k_t bzw. c_t , für alle Polymerisationen der Serien 5 bis 8 dargestellt.

Bei einem Vergleich der vier Serien untereinander zeigen sich deutliche Differenzen der deterministischen Abbruchkonstanten zu Beginn der Polymerisation. Diese Abweichungen sind zwar zum einen durch Unterschiede in den Molmassen verursacht, müssen aber vorrangig auf die Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter n und V_t^* zurückgeführt werden. Dabei ergeben sich in Analogie zu den Simulationsergebnissen der Stufenpolymerisation für die kleinsten Teilchendurchmesser der Serie 8 die geringsten und für die größten Volumina der Serie 7 die höchsten Abbruchkonstanten.

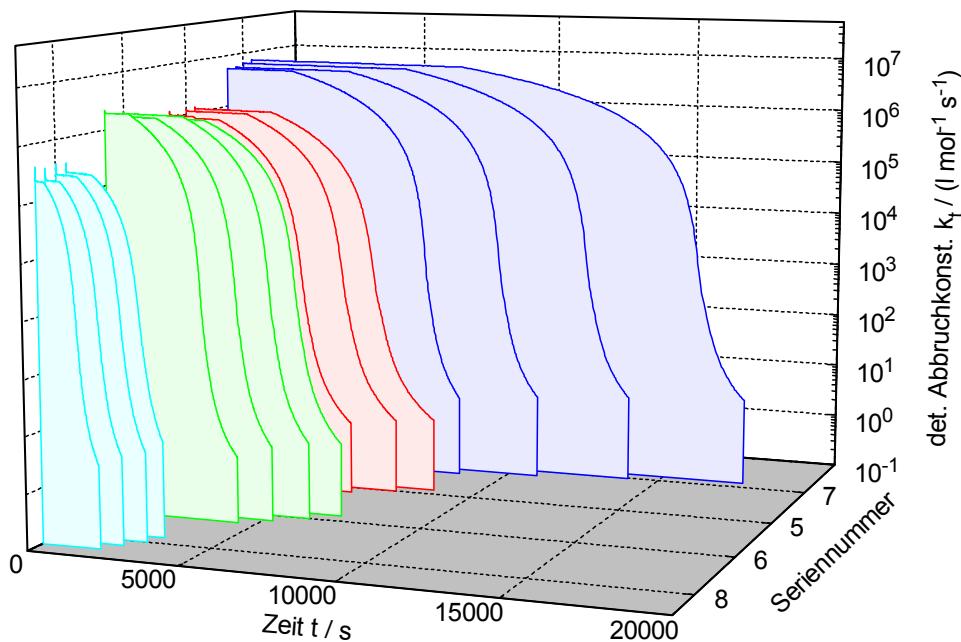


Abbildung 7-56: Zeitabhängigkeit der deterministischen Abbruchkonstante für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 bis 8

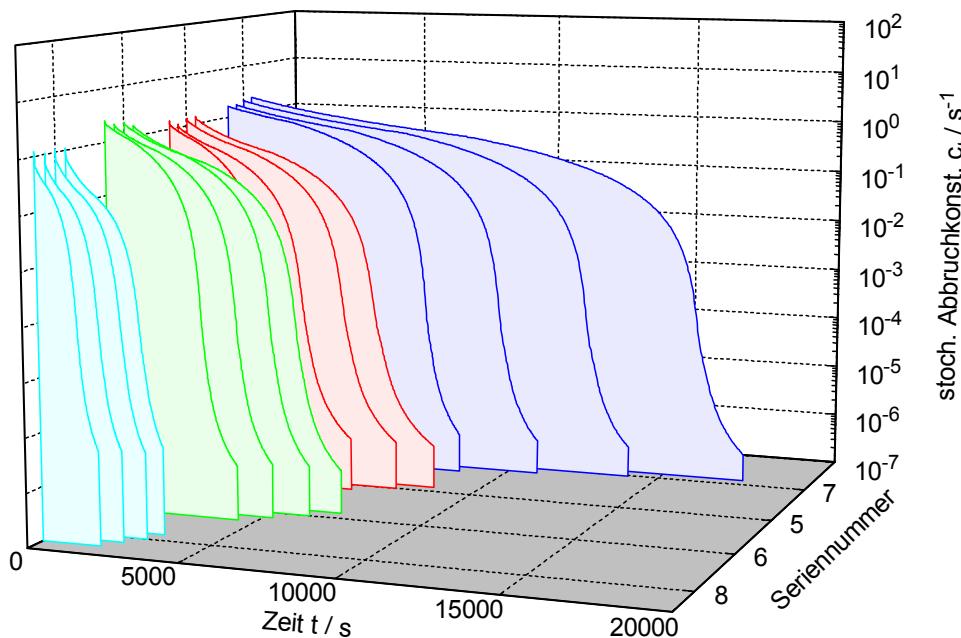


Abbildung 7-57: Zeitabhängigkeit der stochastischen Abbruchkonstante für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 bis 8

Für die Serien 5 und 6 werden aufgrund der Identität ihrer Ausgangslatices ähnliche Anfangswerte erhalten. Im Gegensatz zu den deterministischen Abbruchkonstanten sind die stochastischen Werte für alle Serien zu Beginn annähernd identisch. Damit bewirkt die Anpassung der Geleffektparameter auch hier eine Aufhebung der Volumenabhängigkeit von c_t , so daß die Ergebnisse der Stufenpolymerisation bestätigt werden können. Die stochastischen Abbruchkonstanten nehmen innerhalb des

Intervalls II wegen der wachsenden Teilchenvolumina ab. Im Bereich der Monomer-verarmungsphase weisen die Abbruchkonstanten infolge des Geleffekts einen starken Abfall auf.

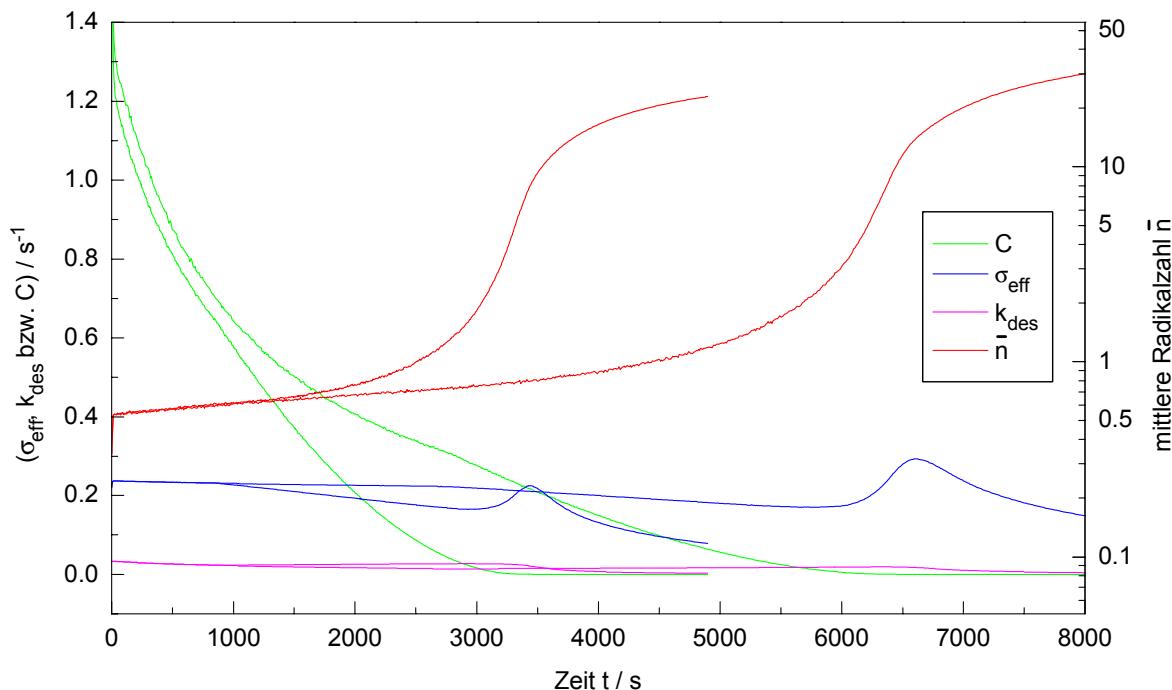


Abbildung 7-58: Einfluß des Ein- (σ_{eff}) und Austrittskoeffizienten (k_{des}) sowie des Abbruchkoeffizienten (C) auf den Verlauf der mittleren Radikalzahl für die Polymerisation von Styrol mit Start im Intervall II mit einem Polymer-Monomer-Massenverhältnis von 1/4 bzw. 1/10 der Serie 5

Die Abbildung 7-58 veranschaulicht die Wirkung der Koeffizienten des effektiven Eintritts σ_{eff} , des Austritts k_{des} sowie des Abbruchs C auf den Verlauf der mittleren Radikalzahl für die erste und vierte Polymerisation der Serie 5. Es lässt sich feststellen, daß der Abbruchkoeffizient den effektiven Eintrittskoeffizienten im Anfangsbereich jeweils deutlich überschreitet, während gleichzeitig der Desorptionskoeffizient vernachlässigbar gering ist. Die mittlere Radikalzahl liegt unter diesen Bedingungen im Bereich von 0.6, so daß näherungsweise der Fall 2 der Smith-Ewart-Theorie eingesetzt ist. Sobald aber der Abbruchkoeffizient im Intervall III den Eintrittskoeffizienten unterschreitet, kommt es zu einem starken Anstieg der Radikalzahlen; entsprechend sind die Voraussetzungen des Falls 3 der Smith-Ewart-Theorie erfüllt.

In der Abbildung 7-59 ist der Verlauf des Primäreintrittskoeffizienten σ_{pe} sowie des effektiven Eintrittskoeffizienten σ_{eff} für die Serien 5 bis 8 wiedergegeben.

Innerhalb der Teilchenwachstumsphase sind die primären Eintrittskoeffizienten für alle Polymerisationen einer Serie aufgrund der Gleichheit der wäßrigen Initiator- und Monomerkonzentration identisch. Dabei weist σ_{pe} in diesem Bereich infolge der Verringerung der Initiatorkonzentration einen leicht abfallenden Verlauf auf. Auch die effektiven Eintrittskoeffizienten einer Serie stimmen im Intervall II nahezu überein, weil die Radikalzahlen bei identischer Teilchengröße ähnlich sind.

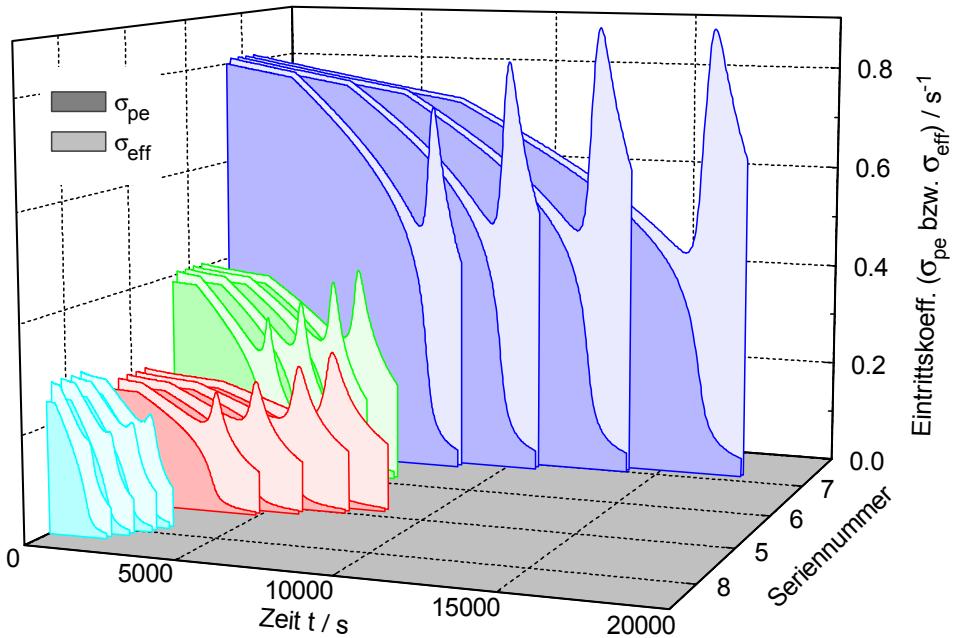


Abbildung 7-59: Zeitabhängigkeit des primären (σ_{pe}) bzw. effektiven (σ_{eff}) Eintrittskoeffizienten für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 bis 8

Die Differenz eines zusammengehörigen Kurvenpaares beschreibt den Wiedereintrittskoeffizienten σ_{re} , welcher innerhalb der Teilchenwachstumsphase bedingt durch die Abnahme des Desorptionskoeffizienten k_{des} bei wachsendem Partikelvolumen sinkt. Zum Zeitpunkt des Eintritts in das Intervall III durchläuft σ_{re} ein Minimum und erfährt anschließend aufgrund der Zunahme des Desorptionskoeffizienten sowie der mittleren Radikalzahl zunächst einen leichten, dann im Bereich der Selbstbeschleunigung einen steilen Anstieg. Das Maximum des Wiedereintrittskoeffizienten im Gel-effekt wird innerhalb einer Serie mit sinkendem Polymer-Monomer-Massenverhältnis wegen der immer stärkeren Radikalakkumulation fortlaufend größer. Die Kurvenverläufe von σ_{re} und σ_{eff} zeigen aber im Hochumsatzbereich Abweichungen von der Realität, weil die Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit infolge der zunehmenden Viskosität der Reaktionsmischung in der Simulation unberücksichtigt bleibt.

Für die Größe des primären Eintrittskoeffizienten im Intervall II sind sowohl die Teilchenzahl als auch die Initiatorkonzentration ausschlaggebend. So zeigt ein Vergleich der Serien 5 und 6, daß bei gleichem Partikelvolumen und folglich identischer Teilchenzahl die doppelte Initiatorkonzentration in letzterer Serie zu wesentlich größeren Eintrittskoeffizienten führt. Hingegen liegen die Koeffizienten der Serie 8 trotz einer vierfach höheren Initiatorkonzentration nur minimal oberhalb der zur Serie 5 gehörenden Werte, weil die Partikelzahl der Serie 8 um das 2.7-fache überwiegt und folglich je Zeiteinheit nur geringfügig mehr Radikale pro Latexteilchen zur Verfügung stehen. Bedingt durch die vergleichsweise niedrigen Teilchenzahlen überschreiten die zu der Serie 7 gehörigen Eintrittskoeffizienten trotz einfacherer Initiatorkonzentration die Werte aller übrigen Serien deutlich.

Die effektive Radikaleintrittsgeschwindigkeit beeinflußt in starkem Maß die Größenordnung der Molmassen. So führt die Zunahme von σ_{eff} zu einer Erhöhung der

Wahrscheinlichkeit eines frühzeitigen Radikalabbruchs und damit zu einer Erniedrigung der Kettenlängen. Die Abbildung 7-60 zeigt für alle Polymerisationen der Serien 5 bis 8 die Verläufe der kumulativen Massenmittel \bar{M}_w , für deren Simulation die experimentell ermittelten Molmassen der jeweiligen Ausgangslatices als Startwerte eingesetzt worden sind. Zum Vergleich sind in dem Diagramm ebenfalls die Massenmittel des frisch entstehenden Polymers aufgenommen.

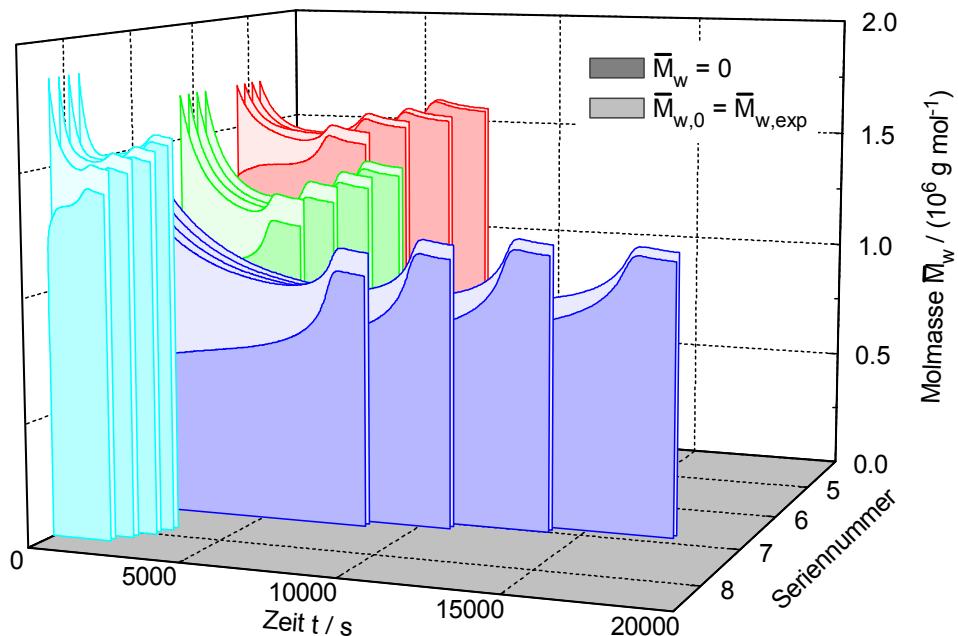


Abbildung 7-60: Zeitabhängigkeit der kumulativen Massenmittel der Molmasse für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 bis 8

Bei einer Vernachlässigung der Startmolmassen steigen die Massenmittel für alle Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen an, weil innerhalb der Teilchenwachstumsphase die Vergrößerung der Partikelvolumina und in der Monomererverarmungsphase die zunehmende Diffusionshemmung der Abbruchreaktion zu einer Erhöhung der Radikalzahl und folglich deren Lebensdauer führt. Im Fall eines Einbezugs der Startmolmassen kommt es hingegen anfänglich zu einem starken Abfall der kumulativen Massenmittel, weil die experimentellen Startdaten für alle Serien deutlich oberhalb der Molmassen des frisch entstehenden Polymers liegen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nähern sich die Molmassen des Frisch- und Gesamtpolymers einander an. Innerhalb einer Serie nehmen die zu Reaktionsende vorliegenden Molmassen mit sinkendem Polymer-Monomer-Massenverhältnis infolge der wachsenden Ausprägung des Geleffekts zu, wobei die Berücksichtigung der Startmolmassen auch hier zu einer Angleichung der Massenmittel führt.

Weiterhin ist dem Diagramm zu entnehmen, daß sich für die Serie 6 im Vergleich zu der Serie 5, also unter der Voraussetzung identischer Teilchenzahlen, aufgrund der doppelten Initiatorkonzentration deutlich geringere Massenmittel ergeben. Die Molmassen des Frischpolymers in den Serien 5 und 8, deren Eintrittskoeffizienten ungefähr dieselbe Größenordnung besitzen, stimmen hingegen annähernd überein. Das in der Serie 7 entstehende Frischpolymer weist zu Beginn nur etwa halb so hohe Mol-

massen wie das der Serien 5 und 8 auf, weil die Eintrittskoeffizienten entsprechend klein sind und sich das kinetische Verhalten infolge der großen Partikeldurchmesser in Richtung Massekinetik verschiebt. Im Hochumsatzbereich verringern sich diese Differenzen infolge der starken Ausprägung des Geleffekts in der Serie 7.

m_P / m_M	Serie 5		Serie 6		Serie 7		Serie 8	
	\bar{M}_w, exp	\bar{M}_w, theo						
1/4	1.303	1.496	0.875	1.257	0.924	1.129	0.877	1.494
1/6	1.579	1.544	1.017	1.310	1.125	1.167	1.038	1.534
1/8	1.678	1.563	1.191	1.346	1.223	1.177	1.026	1.556
1/10	1.983	1.598	1.212	1.383	1.189	1.160	1.207	1.602

Tabelle 7-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen kumulativen Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w / (10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ für die Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 bis 8

\bar{M}_w, theo : experimentelle Molmasse der Vorstufe als Startwert

In der Tabelle 7-2 sind die experimentellen Molmassen \bar{M}_w, exp für alle Polymerisationen der Serien 5 bis 8 den theoretischen Werten \bar{M}_w, theo gegenübergestellt, welche unter Berücksichtigung der gemessenen Massenmittel der jeweiligen Ausgangslatices erhalten werden. Während sich hinsichtlich der Serien 5 bis 7 eine gute Übereinstimmung beider Molmassen ergibt, zeigen sich für die Serie 8 deutlich größere Abweichungen.

7.3.3. Emulsionspolymerisation von *n*-BMA

Das Bilanzvolumen der Monte-Carlo-Simulation für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA enthält im Durchschnitt ca. 10^{14} Monomere. Entsprechend variiert die Zahl der simulierten Partikel von 85725 (Stufe 1) bis 279 (Stufe 7). Für die Polymerisationen mit Start im Intervall II beträgt die Zahl der abreaktierten Monomere im Mittel $2 \cdot 10^{14}$ in 4992 parallel berechneten Latexteilchen. Eine Zusammenstellung der simulierten Monomer- und Latexteilchenzahlen sowie der CPU-Zeiten befindet sich im Anhang 9.10.2.

Auch bezüglich der Emulsionspolymerisation von *n*-BMA ergibt sich für die Monomerradikale in der Wasserphase eine Reaktionswahrscheinlichkeit β von nahezu Null, so daß praktisch alle desorbierten Radikale für einen Wiedereintritt zur Verfügung stehen. Selbst die Wachstumsreaktion als ein zum Wiedereintritt konkurrierender Prozeß spielt trotz der hohen Wachstumskonstante keine ausschlaggebende Rolle, weil die Wasserlöslichkeit von *n*-BMA vergleichsweise niedrig ist.

In der Abbildung 7-61 werden die deterministisch und stochastisch unter Einsatz des Modells von Panke berechneten Wärmestrome und mittleren Radikalzahlen der Stufenpolymerisation von *n*-BMA miteinander verglichen. Die Abbildung 7-62 zeigt eine Gegenüberstellung der entsprechenden Größen für die Versuche mit Start in der Teilchenwachstumsphase. In beiden Diagrammen sind zudem die experimentellen Wärmestromkurven eingefügt.

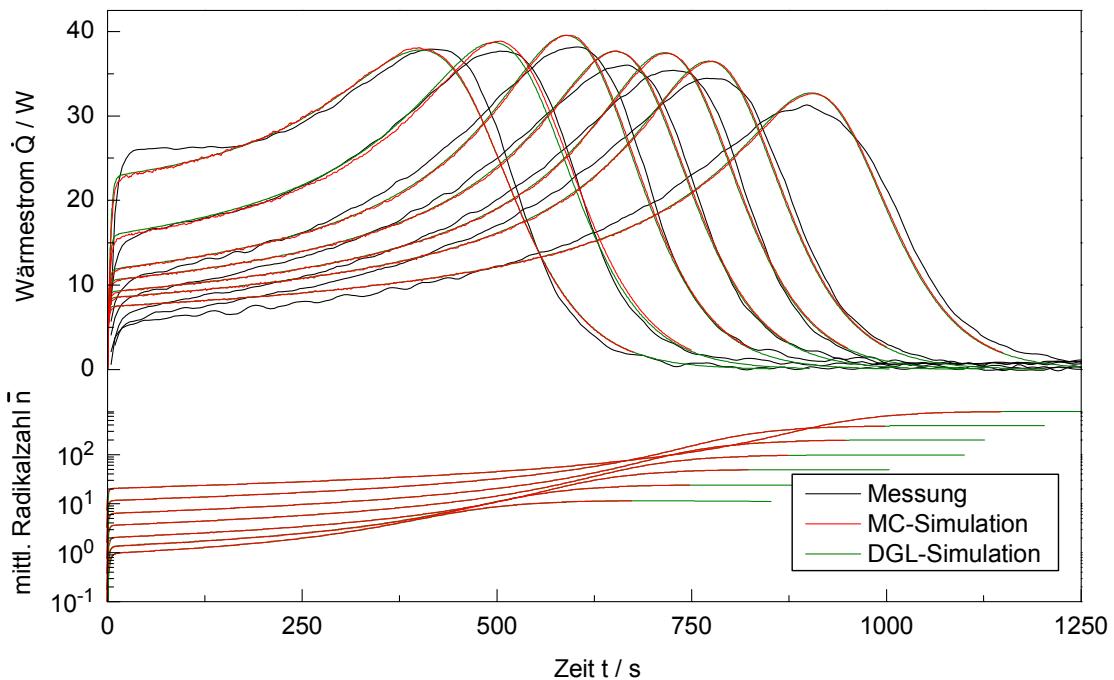


Abbildung 7-61: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Panke

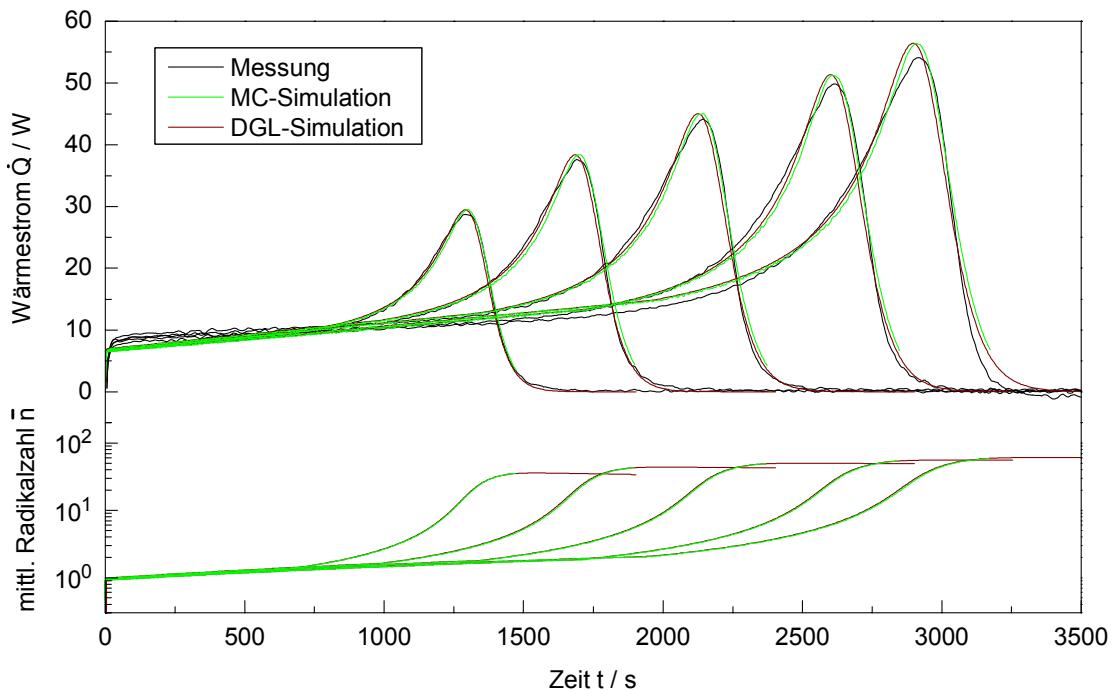


Abbildung 7-62: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen für die Polymerisationen von *n*-BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Panke

Für alle Polymerisationen der beiden Serien lässt sich eine sehr gute Übereinstimmungsqualität der deterministischen und stochastischen Simulationsergebnisse feststellen. So sind die Differenzen zwischen den mit beiden Verfahren berechneten Wärmeströmen sowie mittleren Radikalzahlen sichtbar geringer als bei der Emulsionspolymerisation von Styrol.

Die Radikalzahlen der Stufen 1 bis 7 dieser Serie liegen im Anfangsbereich jeweils oberhalb der Radikalzahlen der vergleichbaren Stufen 2 bis 8 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1, welche ähnliche Teilchengrößen besitzen und mit komparabler Rezeptur hergestellt worden sind. Zu Reaktionsende hingegen nähern sich die Radikalzahlen korrespondierender Stufen einander an. Ebenso überschreiten die Radikalzahlen von *n*-BMA in den Polymerisationen mit Start im Intervall II anfänglich die Werte der bezüglich ihrer Rezeptur vergleichbaren Serien 5 und 7. Im Hochumsatzbereich liegen die mittleren Radikalzahlen der *n*-BMA-Polymerisationen ebenso wie der Partikeldurchmesser des Ausgangslatex zwischen den entsprechenden Werten der beiden Styrol-Serien.

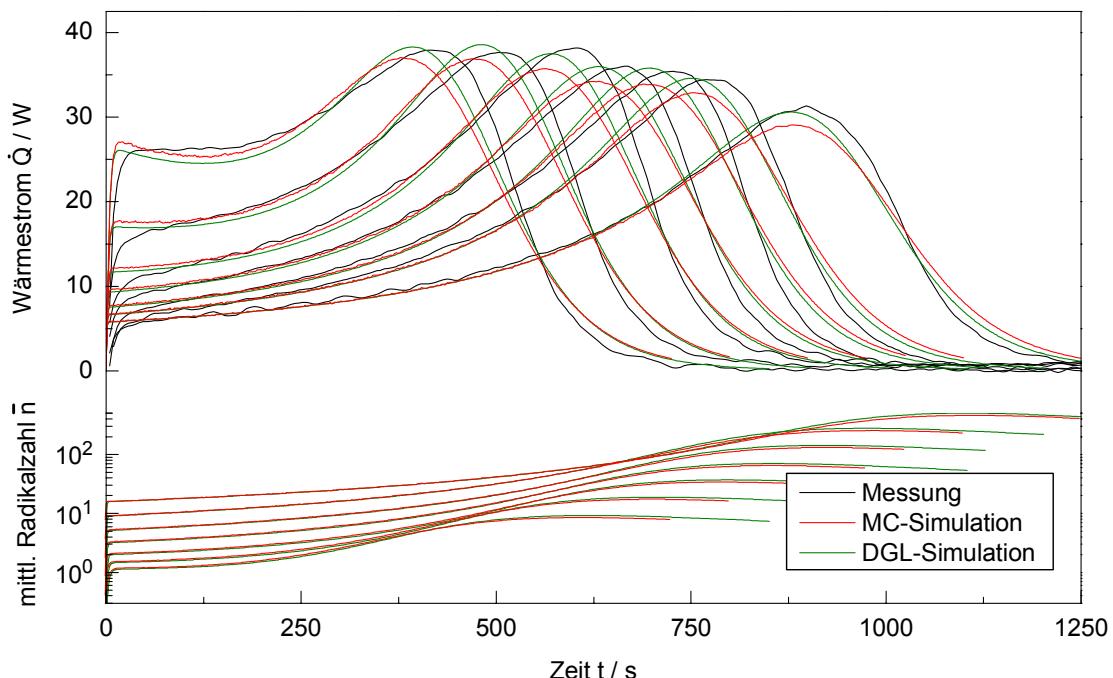


Abbildung 7-63: Vergleich der deterministisch und stochastisch berechneten Wärmestromkurven und mittleren Radikalzahlen für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Buback

Eine Gegenüberstellung der deterministisch und stochastisch auf der Grundlage des Modells von Buback ermittelten Wärmeströme sowie mittleren Radikalzahlen für die Stufenpolymerisation zeigt die Abbildung 7-63. Zusätzlich sind wiederum die experimentellen Wärmestromkurven eingefügt. Die Übereinstimmungsqualität der Ergebnisse beider Verfahren ist geringer als bei der Modellierung mit dem Modell von Panke. Die Differenzen lassen sich vorrangig darauf zurückführen, daß der Geleffekt in der deterministischen Simulation eine stärkere Ausprägung aufweist.

In der Abbildung 7-64 ist die nach den Modellen von Panke und Buback berechnete Umsatzabhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die mit beiden Modellen simulierten Abbruchkonstanten für die Stufen 1 und 7 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 eingefügt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die mit dem Modell von Panke berechneten Abbruchkonstanten, mit denen eine gute Anpassung gelingt, nicht den für die Emulsionspoly-

merisation von Styrol typischen Verlauf besitzen. Weil sie ein einheitlicheres Abnahmeverhalten aufweisen, liefert auch das Modell von Buback, welches für den Bereich der Translationsdiffusion eine Proportionalität zwischen dem Logarithmus von k_t und dem Umsatz annimmt, für die Emulsionspolymerisation von *n*-BMA eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Der Größenbereich, über den sich die Abbruchkonstanten der Stufen 1 bis 7 zu Reaktionsbeginn erstrecken, ist für beide Geleffektmodelle deutlich geringer als bei der Stufenpolymerisation von Styrol. Aber auch hier differieren die mit dem Modell von Buback berechneten Startwerte stärker voneinander.

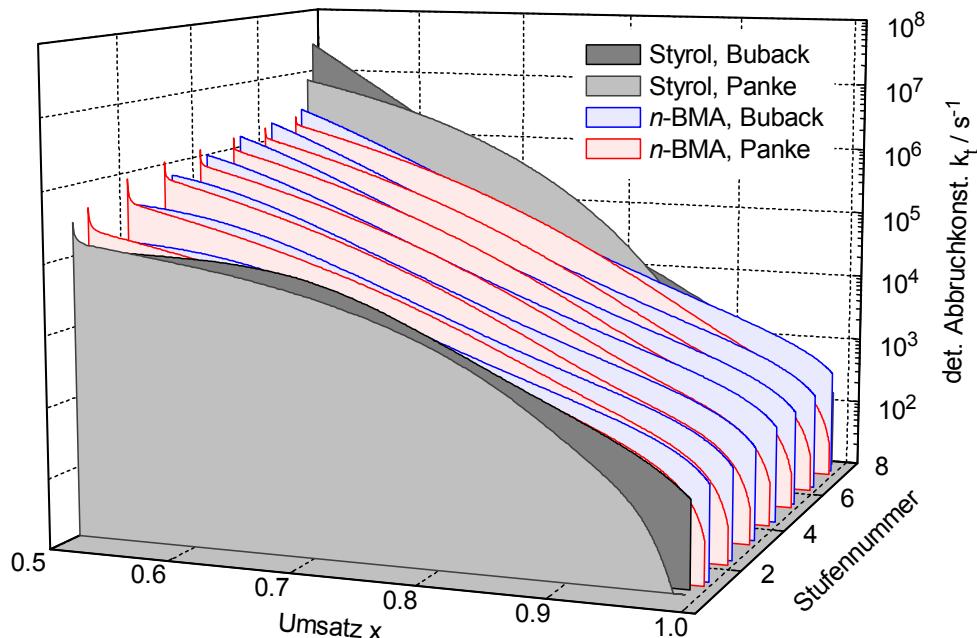


Abbildung 7-64: Umsatzabhängigkeit der Abbruchkonstante für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach den Modellen von Panke und Buback

Die Abbildung 7-65 zeigt die Zeitabhängigkeit des primären sowie des effektiven Eintrittskoeffizienten, σ_{pe} und σ_{eff} , für die Stufenpolymerisation unter Einsatz des Modells von Panke. Es fällt auf, daß sich das Kurvenverhalten von σ_{eff} deutlich von dem Verlauf dieser Größe bei der Emulsionspolymerisation von Styrol in den Abbildungen 7-43 bzw. 7-44 unterscheidet. So fehlt hier das Durchlaufen eines Maximums im Geleffekt, weil sich die Größenordnungen von σ_{pe} und σ_{re} sehr stark voneinander unterscheiden. Die Geschwindigkeit des Primäreintritts ist aufgrund der hohen Wachstumskonstante für *n*-BMA vergleichsweise groß. Die aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale sind folglich schnell bis zu der Eintrittskettenlänge z angewachsen, so daß der Radikalverlust infolge diverser Abbruchreaktionen in der Wasserphase eher gering ist. Dies wird durch die hohe Initiatorausbeute von anfänglich 85 % belegt. Der Wiedereintrittsprozeß wird hingegen aufgrund der geringen Desorptionsgeschwindigkeit durch sehr kleine Koeffizienten – wiedergegeben durch die Differenzen der zusammengehörigen Kurvenpaare – beschrieben. Weil nämlich die Wachstumsgeschwindigkeit eines Monomerradikals im Latex-

teilchen viel größer ist als seine Diffusionsgeschwindigkeit, ist ein Austritt trotz der im Vergleich zu Styrol höheren Übertragungskonstante sehr unwahrscheinlich. Erst der Anstieg der Radikalzahlen im Geleffekt führt zu einem merklichen Radikalaus- und Wiedereintritt.

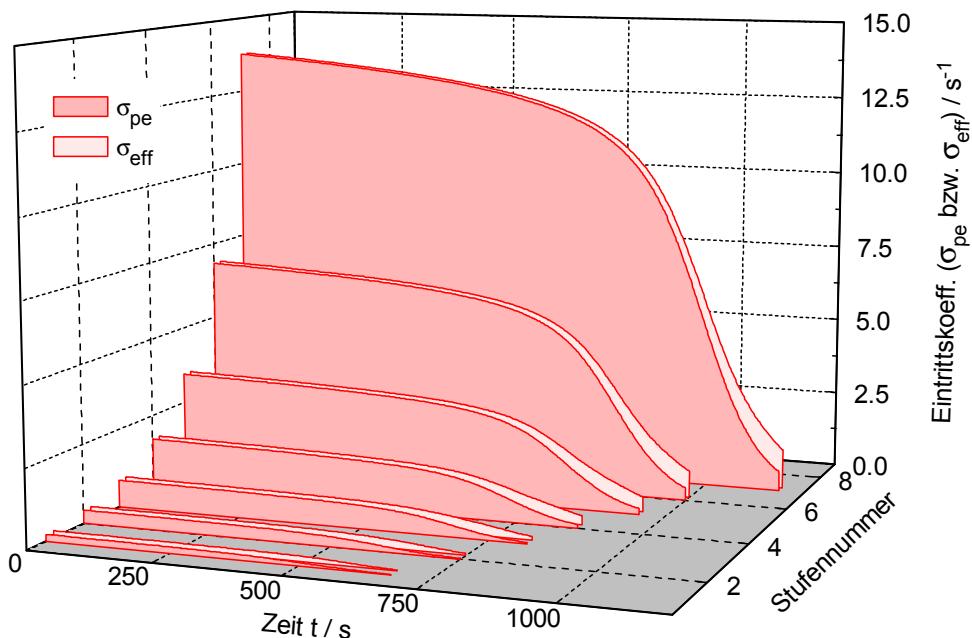


Abbildung 7-65: Zeitabhängigkeit des primären (σ_{pe}) bzw. effektiven (σ_{eff}) Eintrittskoeffizienten für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Panke

Die Ursache für die gemessen an den Stufen 2 bis 8 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 deutlich größeren Radikalzahlen zu Reaktionsbeginn liegt damit in der hohen Geschwindigkeit des Primäreintritts in Kombination mit der vernachlässigbaren Desorptionsgeschwindigkeit sowie der für alle Stufen vergleichsweise geringeren Abbruchkonstanten. Die die Stufenpolymerisation von *n*-BMA charakterisierende schwächere Zunahme der Abbruchkonstante mit steigender Stufenzahl bewirkt, daß die anfänglichen Differenzen der Radikalzahlen beider Monomere fortlaufend ausgeprägter werden. Die simulierten Wärmestromkurven zeigen für alle Stufen von Beginn an einen steigenden Verlauf, so daß sich das System im Vergleich zu der Stufenpolymerisation von Styrol schon deutlich weiter von der idealen Emulsionskinetik entfernt hat. Weil aber der eigentliche Geleffekt bei der Emulsionspolymerisation von *n*-BMA durch einen merklich flacheren Anstieg der Wärmestromkurve charakterisiert ist, ist der absolute Radikalzuwachs geringer und das Abnahmeverhalten der Abbruchkonstante entsprechend einheitlicher.

In Bezug auf die Stufenpolymerisation werden für die Simulation der kumulativen Zahlen- und Massenmittel der Molmasse wiederum die berechneten Molmassen der jeweiligen Vorstufe als Startwerte eingesetzt. So geben die Abbildungen 7-66 und 7-67 die unter Einsatz des Modells von Panke erhaltenen mittleren Molmassen \bar{M}_n bzw. \bar{M}_w des Gesamtpolymers in Abhängigkeit von dem Umsatz und der Stufenummer wieder.

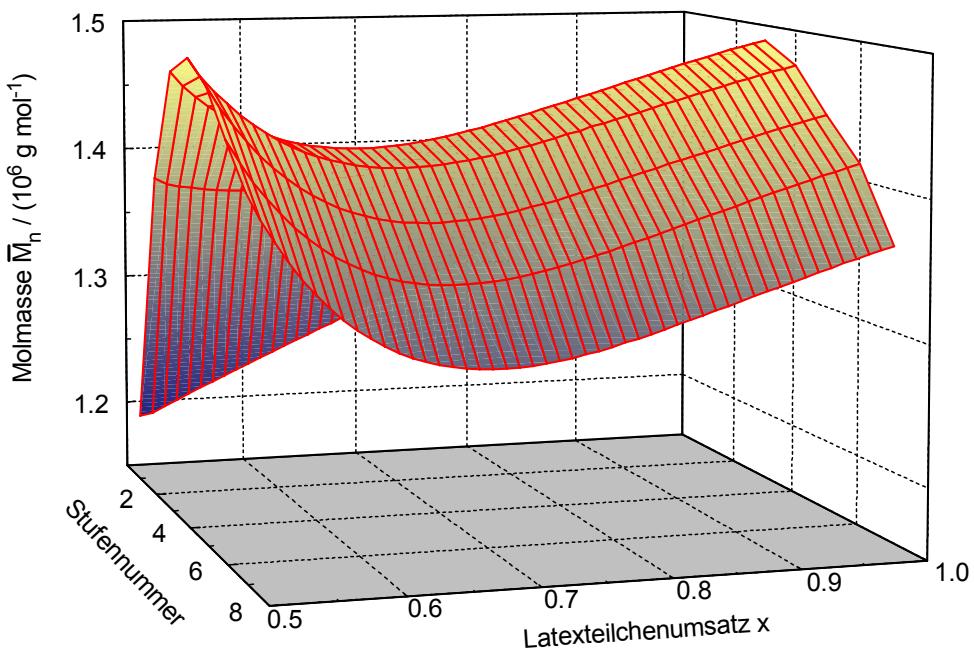


Abbildung 7-66: Umsatzabhängigkeit des kumulativen Zahlenmittels der Molmasse ($\bar{M}_{n,0} = \bar{M}_{n,\text{theo}^2}$) für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Panke

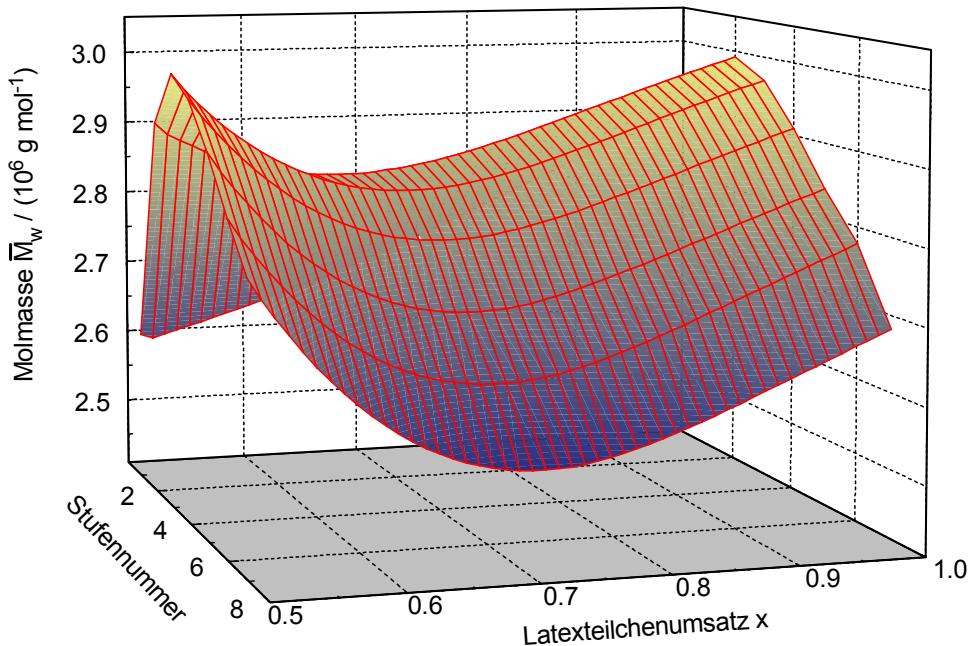


Abbildung 7-67: Umsatzabhängigkeit des kumulativen Massenmittels der Molmasse ($\bar{M}_{w,0} = \bar{M}_{w,\text{theo}^2}$) für die Stufenpolymerisation von *n*-BMA nach dem Modell von Panke

Wie bei den Styrol-Stufenpolymerisationen Serie 2 und 3 erfolgt auch hier mit fortlaufender Stufenzahl zunächst ein Anwachsen der mittleren Molmassen, um in dem Stufenbereich von 3 bis 4 für \bar{M}_n und 2 bis 3 für \bar{M}_w ein Maximum zu durchlaufen. Die von Beginn an steigenden Verläufe der zur ersten Stufe gehörenden Kurven belegen, daß das experimentelle Zahlen- und das Massenmittel der Ausgangssaat die simulierten Startwerte des in dieser Stufe gebildeten Frischpolymers unterschreiten.

Zudem liegen für die niedrigen Stufen aufgrund eines starken Molmassenanstiegs infolge des Geleffekts die Endwerte oberhalb der Startwerte. Diesen beiden Effekten wirkt die Abnahme der Molmassen des innerhalb einer Polymerisation entstehenden Frischpolymers mit steigender Stufenzahl entgegen.

Im Vergleich zu den Stufenpolymerisationen von Styrol überschreiten die Molmassen für *n*-BMA während einer Reaktion einen deutlich ausgedehnteren Größenbereich. Der mit der Selbstbeschleunigung einhergehende starke Anstieg der Molmassen hat zur Folge, daß die Anfangswerte aller Stufen relativ dicht beieinander liegen und die Zahlen- und Massenmittel in den höheren Stufen deshalb zu Reaktionsbeginn einen starken Abfall aufweisen.

Die Tabelle 7-3 beinhaltet eine Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen kumulativen Massenmittel sowohl für die Stufenpolymerisation als auch für die Versuche mit Start im Intervall II. Hinsichtlich der Stufenpolymerisation fließt in die Simulation von $\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$ wiederum das experimentelle Massenmittel der jeweiligen Vorstufe und für $\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$ der entsprechende berechnete Wert ein. Es fällt auf, daß die simulierten Molmassen für die Stufenpolymerisation die experimentellen Werte signifikant überschreiten. Als mögliche Ursachen für diese Abweichungen muß die Inkorrektetheit der Annahme eines 100 %igen Kombinationsabbruchs sowie eine Unsicherheit der kinetischen Konstanten infolge des Mangels an Literaturdaten in Betracht gezogen werden. Dem aber steht die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Molmassen für die Polymerisationen mit Start im Intervall II entgegen. Dieses läßt den Schluß zu, daß die Meßwerte für die Stufenpolymerisation wahrscheinlich zu gering sind, zumal sie zum Teil die experimentellen Molmassen der vergleichbaren Polymerisationen von Styrol unterschreiten.

Stufenpolymerisation				Start in Intervall II		
Stufe	$\bar{M}_{w,\text{exp}}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$	m_P / m_M	$\bar{M}_{w,\text{exp}}$	$\bar{M}_{w,\text{theo}}$
1	2.133	2.914	2.914	1/4	1.683	2.372
2	1.778	2.585	2.994	1/6	2.211	2.510
3	1.804	2.343	2.970	1/8	2.433	2.588
4	1.746	2.309	2.912	1/10	2.643	2.629
5	1.812	2.243	2.841	1/12	2.797	2.713
6	1.798	2.251	2.782			
7	1.726	2.183	2.687			

Tabelle 7-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen kumulativen Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w / (10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ für die Stufenpolymerisation und die Versuche mit Start im Intervall II von *n*-BMA nach dem Modell von Panke
 $\bar{M}_{w,\text{theo}^1}$: experimentelle Molmasse der Vorstufe als Startwert
 $\bar{M}_{w,\text{theo}^2}$: simulierte Molmasse der Vorstufe als Startwert

7.4. Mehrwert der Monte-Carlo-Rechnungen

In der Monte-Carlo-Simulation wird jedes im Bilanzvolumen enthaltene Latexteilchen sowie jedes Polymermolekül einzeln erfaßt. Damit sind seine individuellen Eigenschaften, wie Partikelradius bzw. Kettenlänge, zugänglich und können z.B. in Form von Produktverteilungen direkt ausgegeben werden. Aufgrund der individuellen Erfassung einzelner Latexteilchen ist eine Erweiterung des Simulationsprogramms auf Partikel mit unterschiedlicher Charakteristik auf einfache Weise möglich. Zur Modellierung des konkurrierenden Wachstums einer bimodalen Saat muß nur eine Aufteilung der Latexphase in zwei Bilanzräume erfolgen. Der Mechanismus und die ihn beschreibenden Gleichungen bleiben unverändert. In analoger Weise ist auch der Einbezug eines weiteren Bilanzraums mit eigenem Mechanismus möglich. So ist eine individuelle Wasserphasenkinetik direkt in die Monte-Carlo-Simulation integrierbar, im Gegensatz zur deterministischen Simulation.

7.4.1. Molmassenverteilungen

Bei der Simulation der Molmassenverteilungen wird ausschließlich das innerhalb der betrachteten Polymerisation frisch entstehende Polymer berücksichtigt. Die im folgenden gezeigten Ergebnisse beruhen auf der Verwendung des Hochumsatzmodells von Panke.

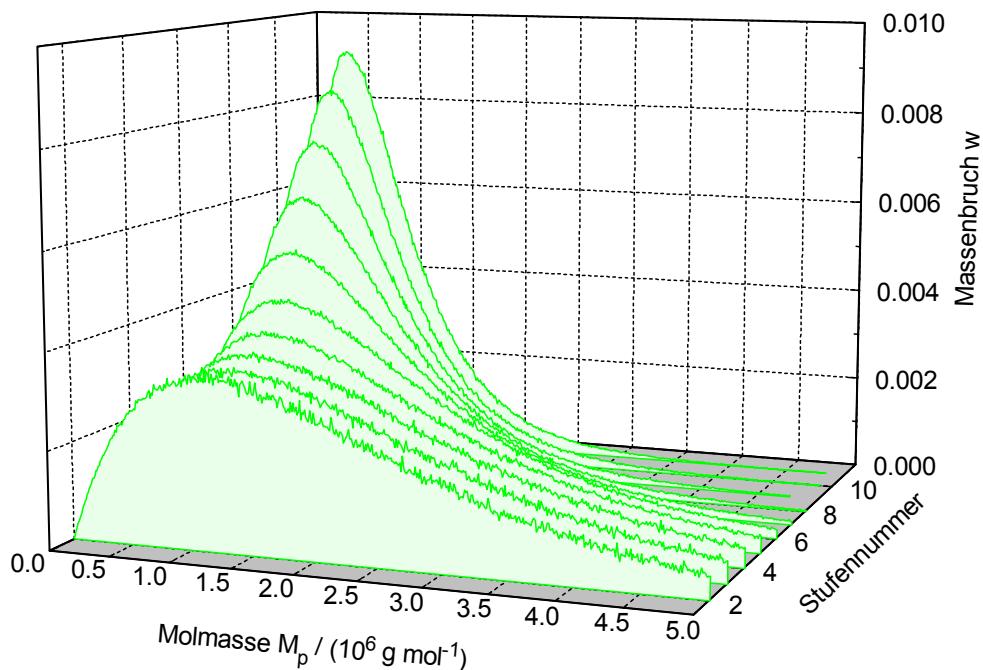


Abbildung 7-68: Molmassenverteilungen für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 bei einem Latexteilchenumsatz von 70 % nach dem Modell von Panke

In der Abbildung 7-68 sind die Molmassenverteilungen für die Stufen 2 bis 11 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 bei einem Latexteilchenumsatz von jeweils 70 % aufgeführt. Das Diagramm bestätigt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Ent-

stehung kürzerer Polymerketten mit wachsender Stufenzahl ansteigt. Hingegen verschiebt sich das Maximum der Verteilungen mit fortlaufender Stufenummer zu höheren Molmassen.

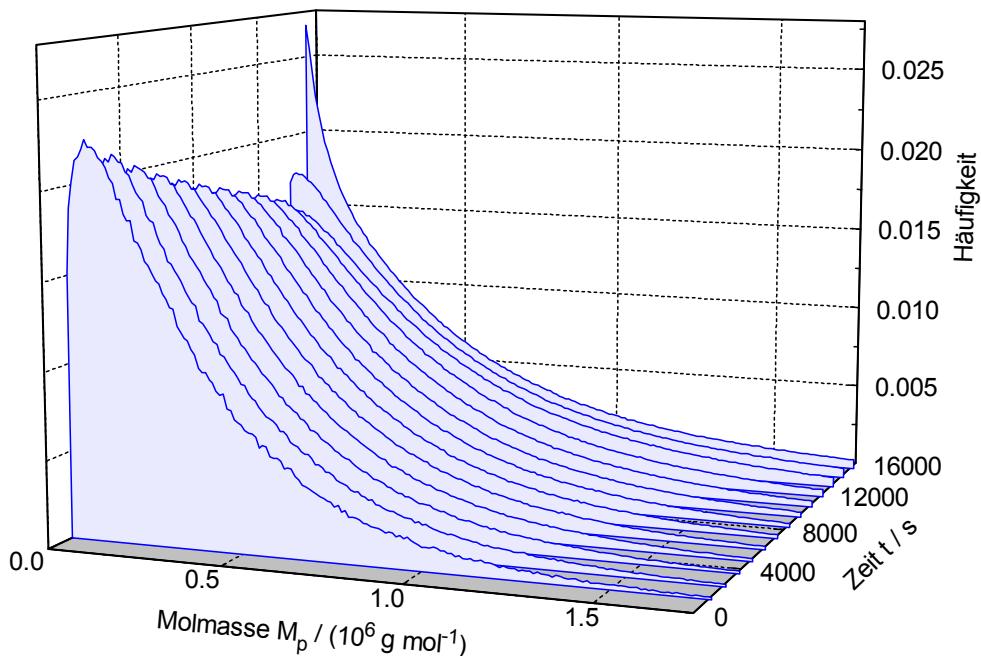


Abbildung 7-69: Zeitabhängigkeit der Molmassenverteilung für die Polymerisation von Styrol Serie 7 mit einem Polymer-Monomer-Massenverhältnis von 1/8 nach dem Modell von Panke

In der Abbildung 7-69 sind die Molmassenverteilungen der Polymerisation von Styrol Serie 7 mit dem Polymer-Monomer-Massenverhältnis von 1/8 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Es lässt sich entnehmen, daß bis zum Erreichen des Hochumsatzbereichs mit fortlaufender Reaktionsdauer zunehmend längere Polymerketten entstehen. Entsprechend wird ein Absinken des Maximums der Verteilungskurven beobachtet. Weil der Bereich des Glaseffekts aufgrund der abfallenden Monomerkonzentration durch die Entstehung vieler extrem kurzer Ketten charakterisiert ist, verschieben sich die Maximalwerte der Verteilungen zu Reaktionsende in den Bereich niedriger Molmassen und weisen gleichzeitig einen drastischen Anstieg auf.

7.4.2. Simulation bimodaler Saaten

Die Modifizierung des Monte-Carlo-Programms mit dem Ziel einer gleichzeitigen Berücksichtigung mehrerer Größenklassen führt zu einer extremen Erhöhung seiner Komplexität. So müssen mehrere Latexphasen, welche ihrerseits wieder aus vielen Mikrobilanzräumen, den einzelnen Latexteilchen, bestehen, erfaßt werden. Die Generierung der ganzzahligen Zufallsgröße μ entscheidet nicht nur über den Reaktionsort Wasser- oder Latexphase, sondern legt im letzteren Fall auch gleichzeitig das betroffene Latexteilchen sowie dessen Größenklasse fest.

Die Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration soll entsprechend der Theorie von Morton et al.^[89] beschrieben werden. Dabei ist zu beachten, daß das Quellungsgleichgewicht in der Monomerverarmungsphase nicht erreicht wird. Statt dessen stellt sich ein Zustand ein, in dem alle Latexteilchen gleich weit vom Gleichgewicht entfernt sind und einen identischen, negativen Wert für die partielle molare Freie Energie ΔF aufweisen. Die Realisierung im Programm erfolgt auf die Weise, daß wie bisher im ersten Schritt ein Monomeraustausch zwischen allen Latexteilchen im Bilanzraum durchgeführt wird. In einem zweiten Schritt wird auf Grundlage einer Differenzbildung von Quellungs- und Oberflächenenergie gemäß der Gleichung 5-54 ein Monomeraustausch zwischen den Klassen simuliert.

Das modifizierte Monte-Carlo-Programm wird zur Simulation von zwei Sonderfällen eingesetzt: Zum einen erfolgt die Modellierung der Polymerisation einer bimodalen Saat, deren Latexklassen ein Massenverhältnis von eins zu eins aufweisen. Zum anderen wird ein System berechnet, in dem die beiden Latexklassen in einem Teilchenzahlenverhältnis von eins zu eins vorliegen.

Massenverhältnis der Latexklassen von eins zu eins

Mit der Stufenpolymerisation Serie 4 ist ein diesem Sonderfall entsprechendes System experimentell untersucht worden. Daher bietet sich die Simulation der zugehörigen drei Stufen an, die durch einen in einem achtfachen Überschuß vorliegenden Anteil an kleinen Latexteilchen charakterisiert sind. Ferner wird das Hochumsatzmodell von Panke verwendet, wobei jeweils die optimierten Geleffekt-parameter korrespondierender Einzelstufen der Serie 1 ohne weitere Anpassung übernommen werden. Die Rechnungen erfolgen sukzessiv, um die Ergebnisse der vorherigen Stufe als Startwerte für die jeweils nachfolgende Stufe einzusetzen zu können.

Dabei wird das zeitliche Verhalten von durchschnittlich $1.8 \cdot 10^{14}$ Monomere simuliert. Die Zahl der im Bilanzraum enthaltenen Latexteilchen sinkt von dem Verhältnis 480 zu 3840 in der Stufe 1 auf das Verhältnis von 217 zu 1728 in der Stufe 3 ab. Die exakten Monomer- und Latexteilchenzahlen sowie die CPU-Zeiten sind im Anhang 9.10.1. angegeben.

Die auf diese Weise berechneten Wärmestromkurven für die Stufen 1 bis 3 der Serie 4 mit und ohne Berücksichtigung einer Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration sind in der Abbildung 7-70 den entsprechenden experimentellen Wärmeströmen gegenübergestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die stochastisch simulierten Wärmestromkurven der Stufen 1 bis 5 der Serie 1 eingefügt.

Die Wärmestromkurven der Serie 4, die sich unter Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration ergeben, stimmen nahezu mit den Kurven überein, bei welchen diese Abhängigkeit unberücksichtigt bleibt. Somit ergibt sich aus den verwendeten Literaturdaten^[89] für die Oberflächenspannung γ und den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für das vorliegende System eine eher

vernachlässigbare Differenz der mittleren Monomerkonzentrationen der beiden Klassen. Zudem entspricht die Annahme einer Konstanz dieser Größen nicht der Realität.

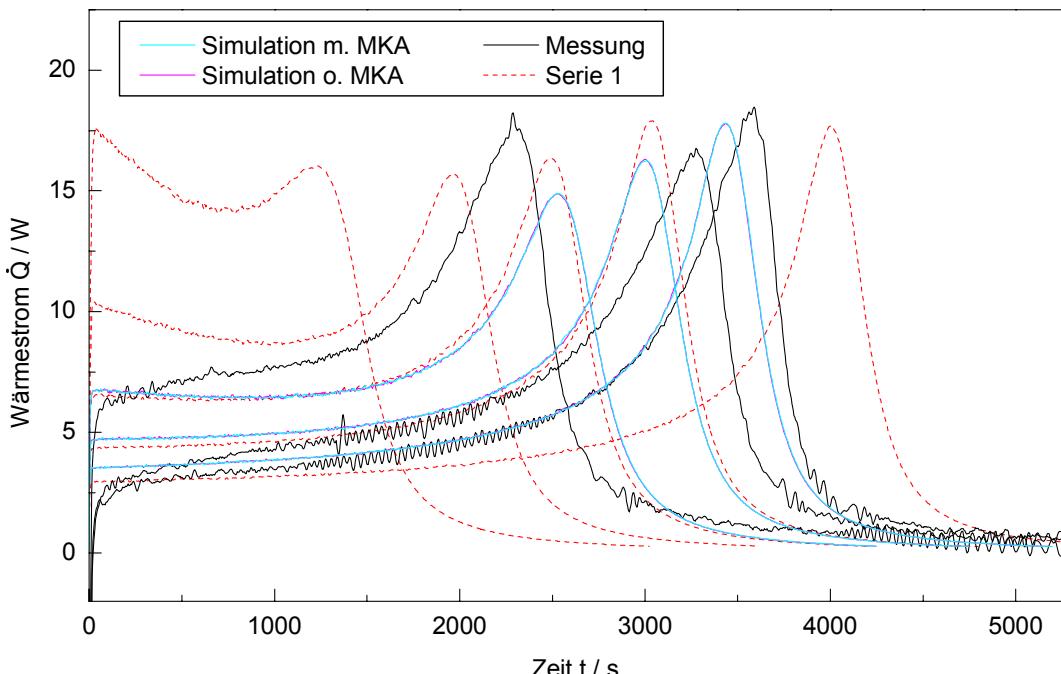


Abbildung 7-70: Vergleich der experimentellen und stochastisch berechneten Wärmestromkurven der Stufenpolymerisation von Styrol zum Konkurrenzwachstum Serie 4 nach dem Modell von Panke; Simulationen mit und ohne Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration nach Morton-Kaizerman-Altier (MKA)

Bei einem Vergleich der experimentellen und theoretischen Wärmestromkurven der Serie 4 lassen sich für die Stufen 1 und 2 deutliche Differenzen feststellen, während die Übereinstimmung bei der Stufe 3 wesentlich besser ist. Die Ursache für diese Abweichungen liegt vorrangig in den nicht exakt passenden Geleffektparametern, da die Volumenänderungen, welche die Partikel der beiden Klassen dieser Serie im Verlauf einer Polymerisation durchlaufen, größer sind als bei den korrespondierenden Einzelstufen der Serie 1. Möglicherweise lassen sich die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Wärmeströmen zum Teil auch durch Meßfehler begründen.

So ist ersichtlich, daß die berechneten Wärmestromkurven der Stufen 1 und 2 der Serie 4 über den gesamten Umsatzbereich relativ gut mit den Simulationen der Stufen 3 und 4 der Serie 1 übereinstimmen. Zwar überschreiten die Partikelzahlen des bimodalen Systems die der monodispersen Einzelstufen, woraus sich eine vergleichsweise höhere Polymerisationsgeschwindigkeit ergeben sollte. Aber andererseits besitzt der Großteil der Latexteilchen im Zweiklassensystem ein kleineres Volumen und folglich eine geringere Radikalzahl sowie eine niedrigere Geschwindigkeit als die Partikel in der zu vergleichenden Einzelstufe. Zudem geht mit der höheren Teilchenzahl ein entsprechend geringerer Primäreintrittskoeffizient einher, was eben-

falls zu einer Verzögerung der Polymerisationsgeschwindigkeit führt. Die näherungsweise zeitliche Übereinstimmung mit den Einzelstufen erscheint damit als begründbar. Folglich ist die Polymerisation der Stufe 1 wahrscheinlich zu schnell und die der Stufe 2 zu langsam abgelaufen.

In der Abbildung 7-71 werden die per Scheibenzentrifuge ermittelten differentiellen sowie integralen Durchmesserverteilungen für die Stufen 1 bis 3 mit den entsprechenden theoretischen Kurven verglichen. Die Simulationsergebnisse beruhen auf einer Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration.

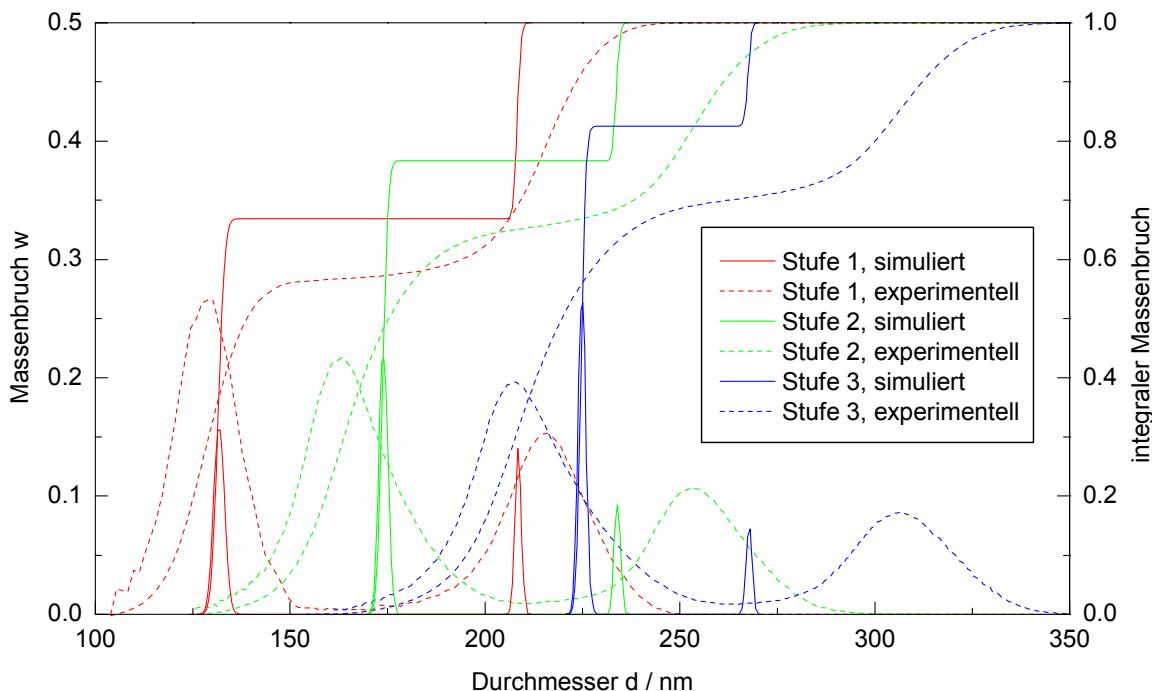


Abbildung 7-71: Vergleich der experimentellen und simulierten differentiellen sowie integralen Durchmesserverteilungen für die Stufenpolymerisation von Styrol zum Konkurrenzwachstum Serie 4 mit teilchengrößenabhängiger Monomerkonzentration

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die durch die Simulation erhaltenen differentiellen Verteilungsbreiten deutlich schmäler sind als die der experimentellen Kurven, weil anstelle von kompletten Verteilungen nur jeweils die mittleren Durchmesser eingelesen werden. Folglich erfaßt die Simulation ausschließlich die durch einen unterschiedlichen Reaktionsfortschritt in verschiedenen Partikeln während einer Reaktion entstehenden Teilchengrößendifferenzen.

Während sich für die Stufe 1 eine gute Übereinstimmung der Lage der theoretischen und experimentellen differentiellen Durchmesserverteilungen zeigt, lassen sich für die Stufen 2 und 3 zunehmend größere Abweichungen feststellen. Dabei liefert die Simulation für die kleinen Partikel vergleichsweise immer höhere und für die großen Teilchen stetig geringere Durchmesser.

Sowohl die simulierten als auch die experimentellen integralen Verteilungen belegen, daß der Massenbruch der kleinen Latexklasse mit fortlaufender Stufenzahl anwächst. Weil nämlich die kleinen Partikel im Verlauf einer Polymerisation pro Zeiteinheit eine stärkere Abnahme der Monomerkonzentration erfahren, erfolgt ein

Monomertransfer von den großen zu den kleinen Teilchen. Entsprechend nimmt die Fläche des die kleinen Partikel charakterisierenden Peaks zu. Dabei liegt der theoretische Massenbruch der kleinen Klasse für alle Stufen oberhalb des experimentellen Wertes.

Die Zahlenwerte für die berechneten und experimentellen Massenbrüche der kleinen Latexklasse, $w_{\text{LK},\text{klein}}^{\text{theo}}$ bzw. $w_{\text{LK},\text{klein}}^{\text{exp}}$, sind in der Tabelle 7-4 aufgeführt. Diesen wird der idealkinetische Wert $w_{\text{LK},\text{klein}}^{\text{ideal}}$ gegenübergestellt, welcher hier wie auch im folgenden den hypothetischen Fall charakterisiert, daß in einem kleinen Latexteilchen dieselbe Monomermenge abreagiert wie in einem großen Partikel. Den theoretischen und experimentellen Massenbrüchen ist gemeinsam, daß sie für alle drei Stufen unterhalb der idealkinetischen Werte liegen. Folglich überschreitet die Volumenänderungsgeschwindigkeit eines großen Latexteilchens die eines kleinen, was mit den in dem Kapitel 5.6.1.7. gezogenen Schlußfolgerungen korrespondiert. Die simulierten Massenbrüche kommen allerdings relativ nah an die Idealwerte heran. Entsprechend liegt auch der theoretische Massenanteil des Monomers $w_{\text{M},\text{klein}}^{\text{theo}}$, der in der Klasse der kleinen Partikel abreagiert hat, jeweils nur geringfügig unterhalb des dem Teilchenzahlenverhältnis entsprechenden Idealwertes von 88.89 %. Die deutlich niedrigeren experimentellen Massenbrüche der kleinen Latexklasse belegen, daß real eine viel größere Monomermenge in den großen Latexteilchen umgesetzt wird.

Zur weiteren Analyse sind in der Tabelle die experimentellen, mit der Scheibenzentrifuge und der Fluß-FFF gemessenen mittleren Teilchendurchmesser den simulierten und den idealkinetischen Werten d^{theo} bzw. d^{ideal} gegenübergestellt. Während die simulierten und idealkinetischen Durchmesser für alle Stufen eine gute Übereinstimmung aufweisen, ergeben sich mit Ausnahme der Stufe 1 zwischen den berechneten und gemessenen Werten recht deutliche Abweichungen. Die Abstände zwischen den Durchmessern der kleinen und großen Latexteilchen nehmen in der Simulation mit fortlaufender Stufenzahl ab; entsprechend laufen in der Abbildung 7-71 die Peaks der differentiellen Verteilungen aufeinander zu. Die Radien der kleinen Partikel sind folglich schneller gewachsen. Weil sich die beiden mittleren Durchmesser der beiden Klassen zunehmend ähnlicher werden, erfolgt in der Simulation mit steigender Stufenzahl eine immer weitere Annäherung an den idealkinetischen Grenzfall. Im Gegensatz dazu werden im Experiment, sowohl bei der Messung mit der Scheibenzentrifuge als auch mit der Fluß-FFF, die Abstände zwischen den beiden mittleren Durchmessern von Stufe zu Stufe größer. Dieses deutet auf ein schnelleres Radienwachstum der großen Partikel hin.

Zusätzlich sind in der Tabelle die theoretisch und experimentell ermittelten Quotienten der Volumen- sowie Durchmesserdifferenz eines kleinen und großen Latexteilchens aufgeführt. Die Differenzbildung bezieht sich auf den Anfangszustand des ungequollenen Latexteilchens sowie auf den Endzustand mit umgesetzten Monomer. Die Quotienten aus den Volumendifferenzen sind für alle Stufen kleiner als eins, wobei die theoretischen Werte, welche mit steigender Stufenzahl gegen den idealkinetischen Wert von eins streben, zum Teil deutlich oberhalb der experimentellen

Quotienten liegen. Während die theoretischen Quotienten der Durchmesserdifferenz den Wert von eins überschreiten, liegen die experimentellen Quotienten der Stufen 2 und 3 darunter. Damit ist in der Simulation der Fall eingestellt, daß zwar das Volumen eines großen Partikels schneller wächst, aber das Radienwachstum eines kleinen Teilchens das des großen überschreitet. Im Experiment hingegen ist das Volumenwachstum eines großen Partikels so stark, daß auch sein Radienzuwachs den eines kleinen Teilchens überwiegt.

Stufe	$w_{LK,klein}^{ideal}$	$w_{LK,klein}^{theo}$	$w_{LK,klein}^{exp}$	$w_{M,klein}^{theo}$
1	0.694	0.669	0.56	0.842
2	0.792	0.767	0.65	0.867
3	0.840	0.825	0.67	0.885

Stufe	Simulation		DCP	Fluß-FFF
	d^{ideal} / nm	d^{theo} / nm	d_n / nm	d / nm
1	(138 + 210)	(132 + 209)	(127 + 212)	(136 + 204)
2	(182 + 233)	(174 + 234)	(163 + 251)	(157 + 232)
3	(234 + 269)	(225 + 268)	(208 + 304)	-

Stufe	$\Delta V_{LT,klein}^{theo} / \Delta V_{LT,groß}^{theo}$	$\Delta d_{LT,klein}^{theo} / \Delta d_{LT,groß}^{theo}$	$\Delta V_{LT,klein}^{exp} / \Delta V_{LT,groß}^{exp}$	$\Delta d_{LT,klein}^{exp} / \Delta d_{LT,groß}^{exp}$
1	0.644	1.970	0.446	1.455
2	0.800	1.665	0.363	0.923
3	0.952	1.500	0.380	0.849

Tabelle 7-4: Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse mit teilchengrößen-abhängiger Monomerkonzentration für die Stufenpolymerisation von Styrol zum Konkurrenzwachstum Serie 4

Als Hauptursache für diese Differenzen ist die Volumenabhängigkeit der Gelleffektparameter zu nennen, die aufgrund des Verzichts einer Neuanpassung der Wärmestromkurven zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Zudem muß die Übertragbarkeit der Parameter des Einklassensystems auf die Polymerisation einer bimodalen Saat generell in Frage gestellt werden. Für eine optimale Anpassung der Stufenpolymerisationen des Einklassensystems ist mit steigender Stufenzahl eine Verzögerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch eine Abschwächung des Gelleffekts notwendig. Eine derartige Modifizierung der Geleffektparameter im bimodalen System führt dazu, daß die experimentellen Ergebnisse durch die Simulation nicht ausreichend nachvollzogen werden können. Da außerdem für jede Stufe die Ergebnisse der jeweils vorhergehenden Stufe in die Simulation einfließen, kommt es zu einer Fehlerfortpflanzung innerhalb der Serie 4. Ebenso können Ungenauigkeiten der Meßverfahren sowie eventuelle Meßfehler zu Fehlschlüssen führen. Aufgrund dieser Problematik kann keine eindeutige Aussage bezüglich des Radienwachstums

getroffen werden. Für gesicherte Ergebnisse müßten weitere Experimente durchgeführt werden.

Abschließend soll ein Überblick über den Einfluß der in dem Kapitel 5.6.1.7. beschriebenen, die Kinetik in den großen Teilchen beschleunigenden Effekte bei der Modellierung gegeben werden. Folgende Effekte kommen nicht zum Tragen:

- Die Geschwindigkeit des Radikaleintritts ist in dem verwendeten Modell von Maxwell et al. unabhängig von dem Partikelradius.
- Die Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration ist für die verwendeten, als konstant betrachteten Werte der Oberflächenspannung und des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters vernachlässigbar.
- Die Übertragung der Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter des Einklassensystems führt zu einer Verzögerung der Polymerisationsgeschwindigkeit großer Partikeln.

Somit beruht die höhere Volumenänderungsgeschwindigkeit der großen Latexteilchen in der Simulation ausschließlich auf den nachfolgend aufgeführten Effekten:

- Weil die Desorptionswahrscheinlichkeit eines Monomerradikals umgekehrt proportional zum Quadrat des Teilchenradius ist, weisen die großen Partikel eine kleinere Austrittsgeschwindigkeit auf.
- In den großen Latexteilchen ist die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier Radikale geringer.

Teilchenzahlenverhältnis in den Latexklassen von eins zu eins

Dieses System ermöglicht einen direkten Vergleich der Kinetik in einem kleinen und großen Latexteilchen. Die rein theoretische Betrachtung lehnt sich an die Simulation der Stufe 1 der Serie 4 an. Der einzige Unterschied hinsichtlich der Rezeptur besteht darin, daß der anfängliche Massenbruch der kleinen Klasse nun 11.11 % beträgt. Auch hier wird das Hochumsatzmodell von Panke verwendet. Für eine erste Simulation A werden wiederum die Gel- und Glaseffektparameter der entsprechenden Einzelstufen 2 und 5 der Serie 1 eingesetzt, während in eine zweite Simulation B für beide Klassen identische Modellparameter, nämlich die Mittelwerte aus den Stufen 2 und 5, einfließen. Eine Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration erfolgt unter Übernahme der schon zuvor eingesetzten und als konstant betrachteten Werte für die Oberflächenspannung und den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter.

Das Bilanzvolumen der Monte-Carlo-Simulation umfaßt in beiden Systemen 2457 Latexteilchen mit insgesamt $1.94 \cdot 10^{14}$ Monomere. Wie dem Anhang 9.10.1. zu entnehmen ist, weist das System mit den gemittelten Parametern die geringeren CPU-Zeiten auf.

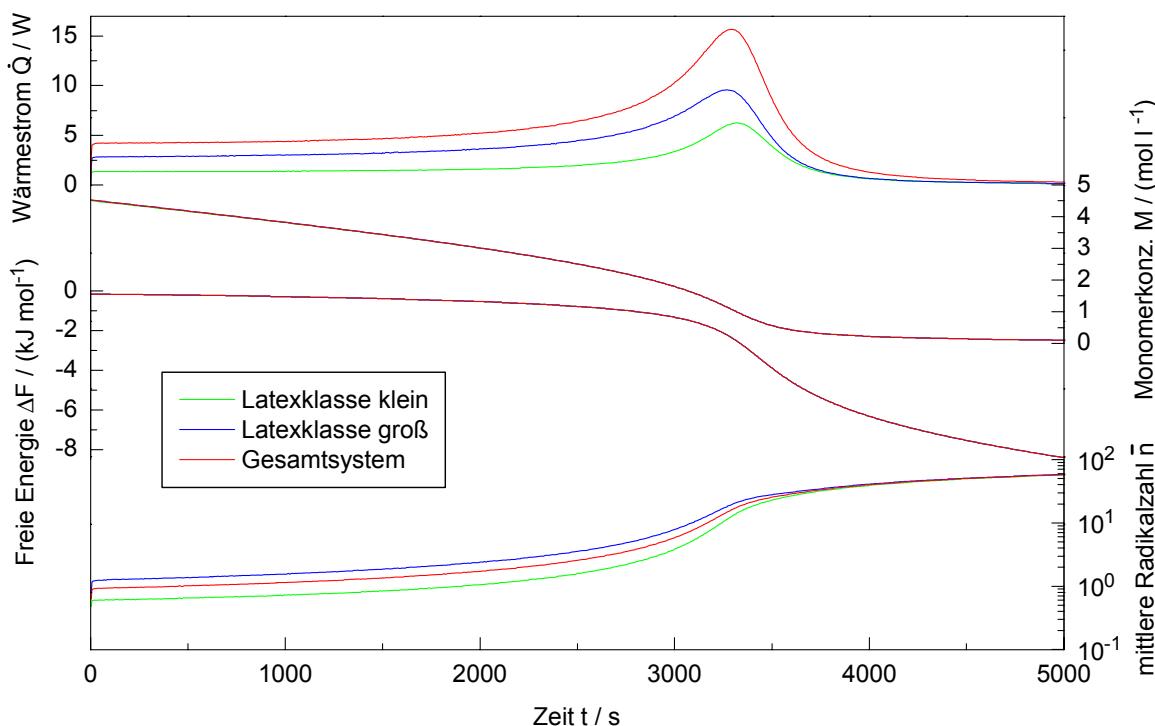


Abbildung 7-72: Vergleich der Wärmeströme, Monomerkonzentrationen, mittleren Radikalzahlen und Freien Energien beider Größenklassen sowie des Gesamtsystems für die Polymerisation einer bimodalen Saat mit einem Teilchenzahlenverhältnis von 1:1 für identische Modellparameter (Simulation B) mit teilchengrößeabhängiger Monomerkonzentration

Unter der Verwendung gemittelter Modellparameter ergeben sich die in der Abbildung 7-72 dargestellten Zeitabhängigkeiten der Wärmeströme, der Monomerkonzentrationen, der mittleren Radikalzahlen und der partiellen molaren Freien Energien für die beiden Latexklassen. Zudem sind die das Gesamtsystem beschreibenden Kurven eingefügt.

Ein Vergleich des Diagramms mit der Abbildung 7-70 zeigt, daß dieses System aufgrund der geringeren Gesamtteilchenzahl gegenüber der Simulation der Stufe 1 der Serie 4 eine deutlich langsamere Polymerisationsgeschwindigkeit aufweist.

Der Gesamtwärmestrom setzt sich additiv aus den Teilwärmeströmen der beiden Latexklassen zusammen. Dabei liegt der Wärmestrom der großen Latexteilchen deutlich oberhalb des Wärmestroms der kleinen Partikel. Bei annähernd identischer Monomerkonzentration in den beiden Klassen ist die Geschwindigkeitsdifferenz auf die höheren Radikalzahlen der großen Latexteilchen zurückzuführen, die aus der reduzierten Desorptions- und Abbruchwahrscheinlichkeit resultieren. Die mittlere Radikalzahl des Gesamtsystems berechnet sich als Mittelwert aus den Radikalzahlen der einzelnen Klassen. Die partielle molare Freie Energie ist für beide Klassen identisch und die Zielvorgabe für den Monomeraustausch damit nachweislich erfüllt.

In der Abbildung 7-73 sind die differentiellen und integralen Volumenverteilungen der beiden Latexklassen in den Modellsystemen mit unterschiedlichen sowie identischen Gel- und Glaseffektparametern dargestellt.

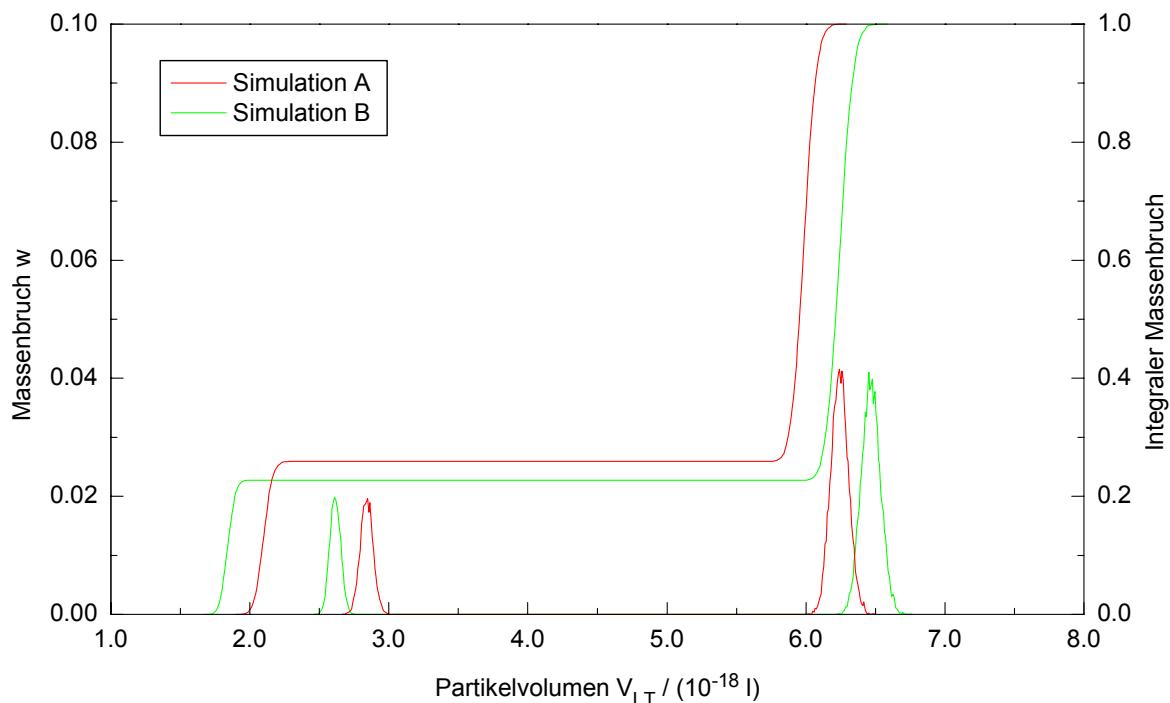


Abbildung 7-73: Differentielle und integrale Volumenverteilungen der beiden Latexklassen mit einem Teilchenzahlenverhältnis von 1:1 in den Modellsystemen mit unterschiedlichen sowie identischen Gel- und Glaseffektparametern unter Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration

In der Simulation A mit differierenden Modellparametern sind die Partikel der kleinen Latexklasse schneller, die der großen langsamer gewachsen als in dem Modellsystem B mit identischen Parametern. Je weiter die volumenabhängigen Geleffektparameter divergieren, um so geringer ist der Abstand der beiden Peaks der differentiellen Volumenverteilung. Die Mittelwertbildung der Gel- und Glaseffektparameter führt zu einer Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit in den großen Latexteilchen sowie zu einer Verzögerung in den kleinen Partikeln. Wie die integralen Verteilungen belegen, ist der Massenbruch der kleinen Klasse relativ zu dem System mit unterschiedlichen Parametern entsprechend verringert. Die Zahlenwerte der Massenbrüche der Latexklassen mit kleinen Partikeln $w_{LK, klein}^{\text{theo}}$ sind für beide Systeme in der Tabelle 7-5 aufgeführt. In beiden Fällen wird der idealkinetische Massenbruch $w_{LK, klein}^{\text{ideal}}$ recht deutlich unterschritten, so daß auch hier die Volumenänderungsgeschwindigkeit eines großen Latexteilchens die eines kleinen überwiegt. Dies wird ebenso durch den unter 50 % liegenden Massenanteil des in der kleinen Klasse abreagierten Monomers $w_{M, klein}^{\text{theo}}$ belegt. Wie erwartet weist das System mit identischen Parametern größere Abweichungen von den idealkinetischen Ergebnissen auf.

Auch für das Modellsystem mit einem Teilchenzahlenverhältnis von eins zu eins sind die real- und idealkinetischen Partikeldurchmesser d^{theo} bzw. d^{ideal} einander gegenübergestellt. Während die Durchmesser der kleinen Latexteilchen den idealkinetischen Wert unterschreiten, liegen die der großen Partikel oberhalb des entsprechenden Idealwerts. Im Vergleich zu der Simulation der Stufe 1 der Serie 4 ist in

diesem System aufgrund der geringeren Gesamtteilchenzahl ein stärkerer Zuwachs der Durchmesser beider Größenklassen erfolgt.

Zudem zeigt die Tabelle, daß auch hier die Quotienten der Volumendifferenz eines kleinen und großen Latexteilchens Werte unterhalb und die Quotienten der Durchmesserdifferenz dagegen Werte oberhalb der eins annehmen. Obwohl also in beiden Simulationen ein großes Latexteilchen die höhere Volumenänderungsgeschwindigkeit aufweist, erfährt dennoch ein kleines Teilchen das schnellere Radienwachstum.

Simulation	$w_{LK,klein}^{ideal}$	$w_{LK,klein}^{theo}$	$w_{M,klein}^{theo}$
A	0.306	0.259	0.411
B	0.306	0.228	0.347

Simulation	d^{ideal} / nm	d^{theo} / nm	$\Delta V_{LT,klein}^{theo} / \Delta V_{LT,groß}^{theo}$	$\Delta d_{LT,klein}^{theo} / \Delta d_{LT,groß}^{theo}$
A	(168 + 221)	(159 + 225)	0.690	1.810
B	(168 + 221)	(152 + 229)	0.526	1.485

Tabelle 7-5: Ergebnisse zum Konkurrenzwachstum bei einem Teilchenzahlenverhältnis von 1:1

Für das Modellsystem mit dem Teilchenzahlenverhältnis von eins zu eins sind die Abweichungen von der Idealkinetik deutlich signifikanter als in den Systemen, in denen die kleinen Partikel in einem Überschuß vorliegen. So wird in der Simulation mit einem Massenverhältnis beider Klassen von eins zu eins die Bevorzugung der großen Teilchen durch die Konkurrenz von acht kleinen Partikeln bedeutend stärker kompensiert.

7.4.3. Simulation der Wasserphasenkinetik

Als abschließendes Beispiel zur Untersuchung des Potentials der Monte-Carlo-Methode erfolgt eine umfassende Beschreibung der Kinetik in der Wasserphase. Dazu werden sämtliche in der Tabelle 5-5 aufgelisteten Prozesse in den Monte-Carlo-Algorithmus eingebunden. Während in der Latexphase ausschließlich das eigentliche Monomerradikal separat von den übrigen Latexradikalen betrachtet wird, erfolgt in der Wasserphase eine Unterscheidung zwischen den aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikalen und den desorbierten Monomerradikalen sowie ihrer Folgeprodukte. Der Mechanismus schließt hinsichtlich der Abbruchreaktionen alle Kombinationsmöglichkeiten sämtlicher radikalischer Spezies ein. Zur Beschreibung des Radikaleintritts werden die Annahmen des Modells von Maxwell et al.^[117] in die Monte-Carlo-Simulation integriert. Entsprechend stellt der Primäreintritt einen Folgeprozeß der zu simulierenden Wasserphasenkinetik dar, so daß dessen Prozeßwahrscheinlichkeit aus dem Reaktionsschema eliminiert werden kann. Sobald nämlich ein Oligomerradikal mit der Eintrittskettenlänge z entstanden ist, wird es einem zufällig ausgewählten Latexteilchen zugeordnet. Im Gegensatz zum Radikaleintritt

wird der Wiedereintrittsprozeß explizit in den Mechanismus aufgenommen, seine Prozeßwahrscheinlichkeit berechnet sich durch die Multiplikation des Absorptionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_a (Gleichung 5-98) mit der Zahl der wäßrigen Monomerradikale $M_{1,aq}^\bullet$. Die Initiierungsreaktion wird im Gegensatz zur stochastischen Modellierung der Suspensionspolymerisation separat betrachtet, weil dieser erste Wachstumsschritt gemäß Maxwell et al. durch eine sehr hohe Wachstumskonstante von $2 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gekennzeichnet ist.

Zur Prüfung des auf diese Weise erweiterten Mechanismus erfolgt eine Berechnung der Stufen 7 der Serien 2 und 3 unter Einsatz des Modells von Panke. Dabei enthält das Bilanzvolumen in der Monte-Carlo-Simulation durchschnittlich 3080 Latexteilchen mit $3 \cdot 10^{13}$ Monomeren. Die exakten Monomer- und Latexteilchenzahlen sowie die CPU-Zeiten sind im Anhang 9.10.1. aufgeführt.

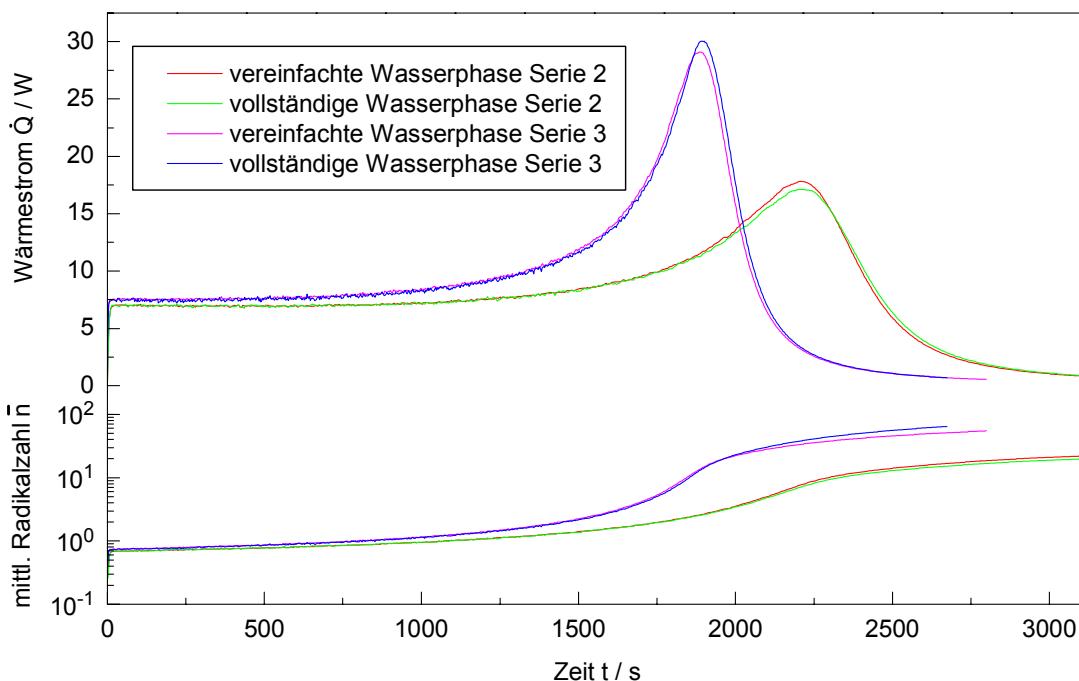


Abbildung 7-74: Vergleich von Wärmeströmen und mittleren Radikalzahlen der Simulationen mit vereinfachter und vollständiger Erfassung der Wasserphasenkinetik für die Stufen 7 der Stufenpolymerisationen von Styrol Serie 2 und 3

In der Abbildung 7-74 sind die Wärmeströme und mittleren Radikalzahlen der Simulationen mit vereinfachter und vollständiger Erfassung der Wasserphasenkinetik einander gegenübergestellt. Die Simulationsergebnisse der beiden Systeme weisen eine gute Übereinstimmung auf. Ausschließlich im Hochumsatzbereich sind geringfügige Abweichungen festzustellen, welche sich auf die in die Simulation mit vereinfachter Wasserphasenkinetik einfließenden Näherungen zurückführen lassen.

In der Abbildung 7-75 sind die Konzentrationsverläufe der desorbierten Monomerradikale $M_{1,aq}^\bullet$ und der primären Initiatorradikale I_{aq}^\bullet sowie ihrer Wachstumsprodukte, den Oligomerradikalen $O_{1,aq}^\bullet$ und $O_{2,aq}^\bullet$, für die Stufe 7 der Serie 3 dargestellt. Die Summe über alle Radikalkonzentrationen wird mit der Gesamtradikalkonzentration des vereinfachten Systems T_{aq}^\bullet , welche aus der in dem Kapitel 5.6.1.5.

beschriebenen Iteration resultiert, verglichen. In Abweichung zu den von Maxwell et al. angegebenen Gleichungen für die Beschreibung des Radikaleintritts ist in der vorliegenden Arbeit bei der Bilanzierung der Gesamtradikalkonzentration T_{aq}^{\bullet} (Gleichung 5-106) im vereinfachten System der durch den Eintrittsprozeß verursachte Radikalverlust berücksichtigt worden. Wie die Abbildung zeigt, wird mit dieser Modifizierung eine gute Übereinstimmung mit der Gesamtradikalkonzentration aus der Simulation der vollständigen Wasserphasenkinetik erzielt.

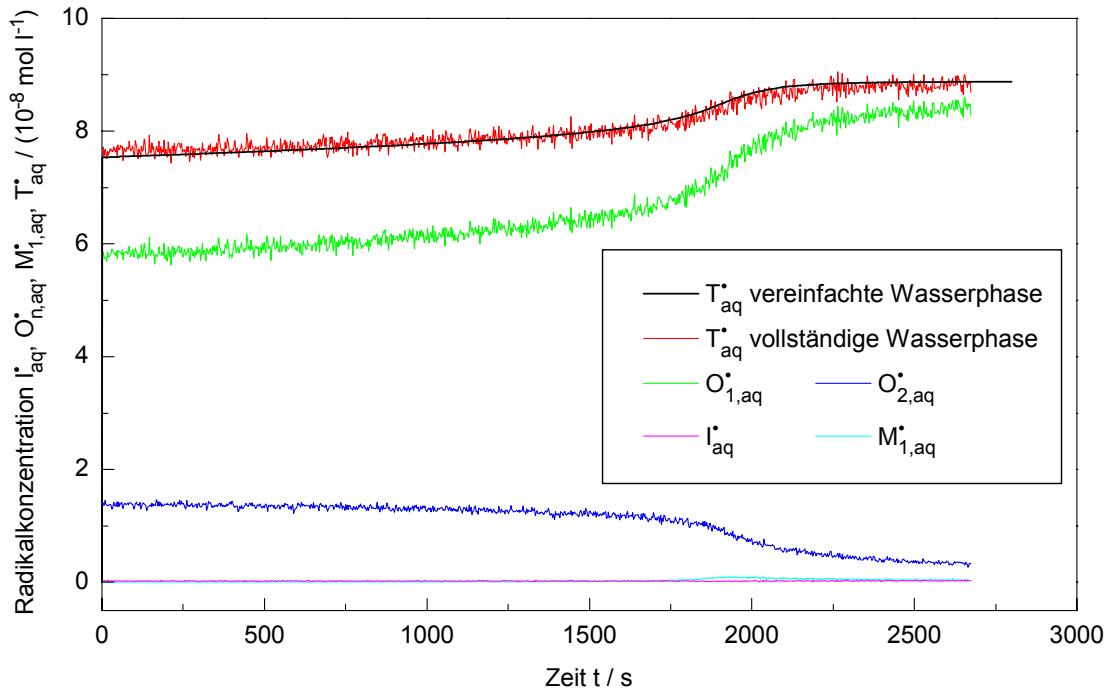


Abbildung 7-75: Zeitabhängigkeit sämtlicher Radikalkonzentrationen in der Wasserphase für die Stufe 7 der Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3

Die Konzentration der Monomerradikale $M_{1,\text{aq}}^{\bullet}$ ist über den gesamten Umsatzbereich nahezu Null, weil die Prozeßwahrscheinlichkeit des Wiedereintritts die Wahrscheinlichkeiten für eine Wachstums- bzw. Abbruchreaktion signifikant überschreitet. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen des vereinfachten Systems, in dem für die desorbierten Monomerradikale eine Reaktionswahrscheinlichkeit β in der Wasserphase von näherungsweise Null erhalten wird.

Die primären Initiatorradikale I_{aq}^{\bullet} liegen infolge der hohen Initiierungskonstante und der daraus resultierenden großen Prozeßwahrscheinlichkeit für den ersten Wachstumsschritt nur in sehr geringer Konzentration vor. Die Konzentration der Oligomerradikale $O_{1,\text{aq}}^{\bullet}$ überschreitet die der Oligomerradikale $O_{2,\text{aq}}^{\bullet}$ bis zu hohen Umsätzen um mehr als das vierfache. Dieser deutliche Radikalüberschuß ist zum einen auf die hohe Initiierungswahrscheinlichkeit zurückzuführen, zum anderen wird er dadurch verursacht, daß die Hälfte der Oligomerradikale mit der Länge zwei aufgrund der Annahme einer Eintrittskettenlänge von 2.5 bereits in ein Latexteilchen eingetreten ist. Die Konzentration der Oligomerradikale $O_{2,\text{aq}}^{\bullet}$ nimmt während der Polymerisation zunächst langsam, im Bereich des Geleffekts deutlich stärker ab. In

diesem Verlauf spiegelt sich die Abnahme der wässrigen Monomerkonzentration wider, die trotz eines gleichzeitigen Konzentrationsanstiegs der Oligomerradikale $O_{1,aq}^\bullet$ eine Verringerung der Wachstumswahrscheinlichkeit zur Folge hat. Die praktisch konstante Primärradikalkonzentration beweist, daß die Produktion der Oligomerradikale mit der Länge eins trotz der absinkenden Monomerkonzentration in der Wasserphase infolge der hohen Initiierungskonstante mit nahezu unverminderter Geschwindigkeit erfolgt. Damit kommt es wegen der verringerten Wachstumswahrscheinlichkeit zu einer Akkumulation von Radikalen der Länge eins.

Diese Ergebnisse zeigen, daß in der stochastischen Simulation eine zur Beschreibung der Latexphasenkinetik gleichrangige Erfassung der in der Wasserphase ablaufenden Reaktionen sowie der Phasenaustauschprozesse möglich ist und eine Verknüpfung der beiden hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten extrem unterschiedlichen Teilsysteme Wasser- und Latexphase gelingt. Voraussetzung für die Simulation ist allerdings ein ausreichend großes Bilanzvolumen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer Monte-Carlo-Methode zur Modellierung der Kinetik der Emulsionspolymerisation sowie deren Produktverteilungen. Dazu werden zunächst die allgemeinen Grundlagen der stochastischen Formulierung der chemischen Kinetik sowie der darauf aufbauenden Methoden zur Simulation der zeitlichen Entwicklung eines Modellsystems erarbeitet. Das Prinzip der Monte-Carlo-Methode wird beispielhaft auf eine einfache Folgereaktion angewendet und erläutert. Anschließend wird die Kinetik der radikalischen Polymerisation mit einem besonderen Fokus auf den Hochumsatzbereich beschrieben. Darauf aufbauend erfolgt zunächst die Entwicklung eines stochastischen Simulationsprogramms für die im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation einphasig zu beschreibende Kinetik der Suspensionspolymerisation. Dabei bewährt sich die Monte-Carlo-Simulation in einem Vergleich mit eigenen deterministischen Berechnungen. Zur Weiterentwicklung des Simulationsprogramms für die Emulsionspolymerisation werden die besonderen Aspekte dieses Polymerisationsverfahrens präzise herausgearbeitet. Detaillierte Betrachtungen zum Beispiel des Radikaleintritts und -austritts bzw. der Wasserphase liefern einen Einblick in die Komplexität der Kinetik dieses mehrphasigen Systems. Die kinetischen Modellansätze werden zudem parallel in ein deterministisches Simulationsprogramm implementiert. Dies gestattet einerseits einen Vergleich der beiden gegensätzlichen Simulationsmethoden, andererseits wird durch eine Erweiterung des deterministischen Programms um einen Parameteranpassungsalgorithmus die Anpassung von Meßdaten über die Optimierung von Gel- und Glaseffektparametern ermöglicht.

Die Prüfung der Simulationsergebnisse erfolgt auf der Grundlage eigener Meßdaten. Bei der Versuchsplanung und der anschließenden Diskussion von experimentellen und simulierten Ergebnissen steht die Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit der Kinetik im Vordergrund.

Sämtliche Versuche zur Emulsionspolymerisation sind unter Anwendung der sogenannten Saattechnik in einem isoperibolen Kalorimeter durchgeführt worden.

Ausgehend von dem Monomer Styrol wurden folgende Versuchsserien produziert und vermessen:

- Stufenpolymerisationen (bis zu 14 Stufen) mit Start in der Monomerverarmungsphase unter Variation der Teilchengröße des Ausgangslatex sowie der Initiatorkonzentration
- Stufenpolymerisation zum konkurrierenden Wachstum einer bimodalen Saat
- Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase unter Variation der Teilchengröße des Ausgangslatex sowie der Initiatorkonzentration

Für das Monomer *n*-BMA wurde zunächst eine Rezeptur zur Darstellung einer Saat entwickelt, auf die folgende Versuchsserien aufbauen:

- Stufenpolymerisation (7 Stufen)
- Polymerisationen mit Start in der Teilchenwachstumsphase

Das zur Anpassung der experimentellen Wärmestromkurven eingesetzte deterministische Simulationsprogramm berücksichtigt die Wechselwirkung der aus dem Initiatorzerfall stammenden Radikale mit den aus den Latexteilchen austretenden Monomerradikalen bei veränderlicher Monomerkonzentration in der Wasserphase. Ferner erfaßt das Modell den Wiedereintritt desorbierter Monomerradikale. Die kumulativen mittleren Molmassen werden auf Grundlage der hergeleiteten Momentengleichungen berechnet. Zur Beschreibung von Gel- und Glaseffekt bei der Emulsionspolymerisation wird die Eignung der Hochumsatzmodelle von Panke, Buback und Chiu et al. geprüft.

Bei der deterministischen Modellierung der Stufenpolymerisation zeigt sich im Fall einer Übernahme der optimierten Gel- und Glaseffektparameter einer mittleren Stufe für die Simulation aller übrigen, daß die Polymerisationen der vorhergehenden Stufen zu schnell, die der nachfolgenden Stufen hingegen zu langsam ablaufen. Aufgrund dieser Problematik wird für jede experimentelle Wärmestromkurve eine individuelle Parameteroptimierung durchgeführt. Es wird nachgewiesen, daß sich die Teilchengrößenabhängigkeit für die Hochumsatzmodelle von Panke und Buback auf jeweils zwei Geleffektparameter reduzieren läßt. Der Geleffekt kann aber nicht isoliert betrachtet werden, sondern ist mit anderen Effekten wie der stufenweisen Verdopplung der Radikaleintrittsgeschwindigkeit bei einer gleichzeitigen Zunahme der Wahrscheinlichkeit für die Koexistenz mehrerer Radikale in einem Latexteilchen gekoppelt. In der Volumenabhängigkeit der Geleffektparameter spiegelt sich eine fehlende oder unzureichende Berücksichtigung einzelner Effekte sowie deren Verknüpfung im Modellansatz wider.

Die Wärmestromkurven zur Emulsionspolymerisation von Styrol können auf der Grundlage des Modells von Panke erfolgreich angepaßt werden. Die Anpassungen mit dem Modell von Buback zeigen aufgrund einer Proportionalitätsannahme zwischen der Abbruchkonstante und dem Umsatz im Bereich der Translationsdiffusion zum Teil deutliche Abweichungen. Dagegen läßt sich die Kinetik der Emulsionspolymerisation von *n*-BMA mit beiden Hochumsatzmodellen ähnlich gut beschreiben. Für das Modell von Chiu et al. wird nachgewiesen, daß seine Übertragung auf die Emulsionspolymerisation wegen des Einbezugs der Radikalkonzentration zur Beschreibung der Stärke von Gel- und Glaseffekt nicht möglich ist.

Um einen Vergleich der Ergebnisse der deterministischen und stochastischen Simulation zu ermöglichen, erfolgt die Entwicklung der Monte-Carlo-Methode zunächst unter dem Aspekt einer möglichst strengen Anlehnung an den deterministischen Modellansatz. Entsprechend wird die Beschreibung der Wasserphase

analog dem deterministischen Modell vereinfacht, während die Mechanismen in der Latexphase exakt abgebildet werden. Um die Wechselwirkungen der Latexteilchen untereinander zu erfassen, wird eine Parallelberechnung mehrerer Partikel durchgeführt. Das Simulationsprogramm speichert neben der Molmassenverteilung auch die Radien- und Volumenverteilung der Latices. Eine Optimierung der Übereinstimmungsqualität von deterministischen und stochastischen Ergebnissen gelingt, wenn in der Monte-Carlo-Simulation für das Intervall III ein Monomeraustausch zwischen einzelnen Latexteilchen mit unterschiedlichem Reaktionsfortschritt berücksichtigt wird. Geringfügige Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen beider Verfahren sind in erster Linie auf den Hochumsatzbereich beschränkt, dabei kann mit dem Modell von Panke eine noch bessere Übereinstimmung erzielt werden als mit dem von Buback. Für die Molmassen ergeben sich hingegen deutlichere Differenzen, deren Ursache in den in die Momentgleichungen einfließenden Vereinfachungen liegt.

Auf Grundlage der stochastischen Simulationsergebnisse erfolgt eine präzise Analyse der Kinetik in der Teilchenwachstums- und der Monomererverarmungsphase. Dazu werden folgende Zusammenhänge detailliert interpretiert:

- Abhängigkeit der mittleren Radikalzahl von der Initiatorkonzentration, der Teilchengröße bzw. Stufenummer und dem Umsatz
- Abhängigkeit der Wachstums- bzw. Abbruchkonstante von der Teilchengröße und dem Umsatz für diverse Hochumsatzmodelle
- Art der Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion in Abhängigkeit von der Teilchengröße und dem Umsatz für verschiedene Hochumsatzmodelle
- Vergleich von deterministischen und stochastischen Abbruchkonstanten
- Koeffizienten der Monomerradikaldiffusion, der Desorption und des Eintritts in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration, der Teilchengröße bzw. Stufenummer und dem Umsatz
- Abhängigkeit der Initiatorausbeute von der Initiatorkonzentration und dem Umsatz
- Vergleich von experimentellen und den mit verschiedenen Hochumsatzmodellen simulierten Molmassen
- Abhängigkeit der Molmassen von der Initiatorkonzentration und der Stufenummer bzw. Teilchengröße

Um die Kapazität des stochastischen Verfahrens zu verdeutlichen, wird das Simulationsprogramm dahingehend modifiziert, daß eine Erfassung mehrerer Latexteilchen-Größenklassen möglich ist. Die Teilchengrößenabhängigkeit der Monomerkonzentration wird auf der Grundlage der Theorie von Morton et al. beschrieben. Das auf diese Weise erweiterte Programm wird genutzt, um das konkurrierende Wachstum von zwei bimodalen Saaten zu simulieren, die sich in ihrem Verhältnis der Teilchenzahlen von großen und kleinen Partikeln unterscheiden. Sowohl in den

Experimenten zum Konkurrenzwachstum als auch in den Simulationen wächst das Volumen eines großen Latexteilchens schneller als das eines kleinen. Während aber in der Simulation das Radienwachstum eines kleinen Teilchens das des großen überschreitet, ist im Experiment dagegen die Volumenänderungsgeschwindigkeit eines großen Partikels so hoch, daß auch sein Radienzuwachs den eines kleinen Teilchens überwiegt. Je größer der Überschuß an kleinen Partikeln, um so mehr nähert sich das System jenem idealkinetischen Fall an, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in jedem Partikel dieselbe Monomermenge abreagiert.

Abschließend erfolgt eine vollständige Erfassung der Kinetik in der Wasserphase, indem analog zur Latexphase alle hierin ablaufenden Reaktionen zuzüglich der Phasenaustauschprozesse in den zu simulierenden Monte-Carlo-Mechanismus integriert werden. Die Funktionsfähigkeit dieses modifizierten Programms wird anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen des Systems mit vereinfachter Wasserphasenkinetik belegt. Die Programmodifikation ermöglicht die Darstellung der Konzentrationsverläufe sämtlicher Spezies in der Wasserphase. So kann gezeigt werden, daß aus der Annahme einer hohen Initiierungskonstante eine Akkumulation von Oligomerradikalen der Länge eins resultiert. Hingegen verhalten sich die Konzentrationen der Radikale mit Längen größer als eins gegenläufig, sie nehmen aufgrund der Verringerung der wäßrigen Monomerkonzentration im Verlauf der Polymerisation ab.

Die Monte-Carlo-Methode erweist sich als leistungsfähiges und zukunftsorientiertes Verfahren, welches die Simulation extrem komplexer Systeme ermöglicht. In nachfolgenden Arbeiten sollte das entwickelte Simulationsprogramm dahingehend erweitert werden, daß zunächst eine Bilanzierung des Monomerverbrauchs in der Wasserphase berücksichtigt wird, um dann durch weitergehende Modifikationen auch die Emulsionspolymerisation teils wasserlöslicher Monomere zu beschreiben. Zusätzliche Ziele könnten darin bestehen, die komplexe Teilchenbildungsphase zu erfassen sowie eine Beschreibung der Kinetik der Emulsions-Copolymerisation zu ermöglichen.

Weiterführende Arbeiten sollten auch präzisere Untersuchungen zur Abhängigkeit der Kinetik von dem Partikelvolumen einschließen. In der Teilchengrößenabhängigkeit der Geleffektparameter drückt sich die Nichtberücksichtigung eines Effekts aus, der identifiziert und eigenständig beschrieben werden muß. Dabei soll eine Volumenunabhängigkeit der anzupassenden Geleffektparameter erreicht werden.

Zudem sind weitere Experimente und Simulationen zum konkurrierenden Wachstum einer bimodalen Saat notwendig, um eindeutig die Frage zu klären, ob die kleinen oder großen Latexteilchen das schnellere Radienwachstum erfahren.

9. Mathematischer und programmiertechnischer Anhang

9.1. Master-Gleichung

Die traditionelle Methode zur Berechnung der stochastischen Zeitentwicklung beruht auf der Aufstellung und Lösung der Master-Gleichung des betrachteten Systems. Es wird angenommen, daß das Zeitverhalten eines reagierenden Systems die Form einer Markov-Kette in dem N-dimensionalen Raum besitzt, der durch die Populationen der N molekularen Spezies gebildet wird. Eine Schlüsselrolle in diesem Ansatz nimmt die sogenannte „Große Wahrscheinlichkeitsfunktion“ ein:

$$P(X_1, X_2, \dots, X_N; t) \quad (9-1)$$

Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß das Volumen V zu der Zeit t X_1 Moleküle der Spezies S_1 , X_2 Moleküle der Spezies S_2 usw. beinhaltet. Die Kenntnis dieser Funktion ermöglicht eine umfassende Charakterisierung des „stochastischen Zustands“ des Systems zur Zeit t. Das k-te Moment von P in bezug auf X_i

$$X_i^{(k)}(t) \equiv \sum_{X_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{X_N=0}^{\infty} X_i^k P(X_1, \dots, X_N; t) \quad (i=1, \dots, N; k=0, 1, 2, \dots) \quad (9-2)$$

liefert den Mittelwert der k-ten Potenz der Anzahl an S_i -Molekülen in dem betrachteten Volumen V zu der Zeit t. Es handelt sich hierbei um den Mittelwert verschiedener Wiederholungen eines Prozesses von der Zeit 0 bis zur Zeit t mit identischen Anfangsmolekülzahlen. Die Anzahl X_i der Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt t wird von Mal zu Mal variieren, der Mittelwert der k-ten Potenz dieser Zahl strebt jedoch bei unendlicher Wiederholung gegen $X_i^{(k)}(t)$ als Grenzwert. Die Kenntnis der ersten und zweiten Momente ist für die Betrachtung der chemischen Kinetik wesentlich: Während das erste Moment $X_i^{(1)}(t)$ die mittlere Anzahl der Moleküle zu der Zeit t in dem Volumen V wiedergibt, dient das zweite Moment $X_i^{(2)}(t)$ zur Berechnung der Fluktuationen um diesen Mittelwert:

$$\Delta_i(t) \equiv \left\{ X_i^{(2)}(t) - [X_i^{(1)}(t)]^2 \right\}^{0.5} \quad (9-3)$$

Die Zeitentwicklung der Großen Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(X_1, \dots, X_N; t)$ wird durch die Master-Gleichung beschrieben. Ihre Herleitung erfolgt auf der Grundlage von Gleichung 3-6 unter Anwendung der Additions- und Multiplikationsgesetze der Wahrscheinlichkeitstheorie. Auf diese Weise ergibt sich zunächst die folgende Gleichung, welche die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die M+1 unterschiedlichen Wege beinhaltet, auf denen das System in den Zustand (X_1, \dots, X_N) zu der Zeit $t+dt$ gelangen kann.

$$P(X_1, \dots, X_N; t+dt) = P(X_1, \dots, X_N; t) \left[1 - \sum_{\mu=1}^M a_{\mu} dt \right] + \sum_{\mu=1}^M B_{\mu} dt \quad (9-4)$$

Der erste Term in dieser Gleichung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß in dem Zeitintervall $(t, t+dt)$ keine Reaktion erfolgen wird und das System in seinem ursprünglichen Zustand (X_1, \dots, X_N) verbleibt. Der Ausdruck

$$a_\mu dt \equiv c_\mu dt \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{Zahl der verschiedenen } R_\mu \\ -\text{Reaktandenkombinationen im Zustand } (X_1, \dots, X_N) \end{array} \right\} \quad (9-5)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dafür wieder, daß eine R_μ -Reaktion in dem Zeitintervall $(t, t+dt)$ eintreten wird, sofern sich das System zum Zeitpunkt t in dem Zustand (X_1, \dots, X_N) befindet. Ferner beinhaltet der dritte Term $B_\mu dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß das System zu der Zeit t eine R_μ -Reaktion von dem Zustand (X_1, \dots, X_N) entfernt ist und dann in dem Intervall $(t, t+dt)$ eine R_μ -Reaktion stattfinden wird. Daher ergibt sich die Größe B_μ durch die Multiplikation von P , das den um eine Reaktion entfernten Zustand zu der Zeit t beschreibt, c_μ und der Zahl der R_μ -Reaktandenkombinationen, die in diesem Zustand möglich sind.

Aus der Gleichung 9-4 kann unmittelbar auf die Master-Gleichung, die den Markov-Prozeß in analytischer Form beschreibt, geschlossen werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X_1, \dots, X_N; t) = \sum_{\mu=1}^M [B_\mu - a_\mu P(X_1, \dots, X_N; t)] \quad (9-6)$$

In einigen Fällen ist das Aufstellen dieser Master-Gleichung zwar leicht, deren Lösung allerdings erweist sich als ungleich schwieriger. So unterschreitet die Zahl von Problemen, für die die Master-Gleichung analytisch gelöst werden kann, die Anzahl an Fällen, deren deterministische Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen einer analytischen Lösung zugänglich sind. Da die Master-Gleichung im Gegensatz zu den deterministischen Gleichungen meist auch nicht numerisch gelöst werden kann, ist sie für praktische Berechnungen in der Regel wenig geeignet.

9.2. Alternative Lösungsverfahren für die stochastische Simulation

Neben der in dem Kapitel 3.3.2. erläuterten Direkten Methode zur Bestimmung der Zufallsgrößen τ und μ existieren alternative Lösungsverfahren. Diese sollen im folgenden beschrieben werden.

Methode der Ersten Reaktion

Die Methode der Ersten Reaktion beruht auf einer separaten Betrachtung der zueinander konkurrierenden Reaktionen hinsichtlich ihrer Eintrittszeitpunkte. So beschreibt die Gleichung

$$P_v(\tau) d\tau = a_v \exp(-a_v \tau) d\tau \quad (9-7)$$

die zu einem Zeitpunkt t vorhandene Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer Reaktion R_v in dem Zeitintervall $(t+\tau, t+\tau+d\tau)$ unter der Voraussetzung, daß sich die Zahl der zu R_v gehörigen Reaktandenkombinationen in dem Zeitintervall $(t, t+\tau)$

durch das Auftreten anderer Reaktionen nicht verändert. In Analogie zu der Gleichung 3-20 kann der folgende Ausdruck abgeleitet werden, in dem r_v eine Zufallszahl aus dem Einheitsintervall darstellt:

$$\tau_v = (1/a_v) \ln(1/r_v) \quad (v = 1, 2, \dots, M) \quad (9-8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann für jede Reaktion R_v ein vorläufiger Reaktionszeitpunkt τ_v entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P_v(\tau)$ berechnet werden. Von diesen M vorläufigen Reaktionen wird diejenige als tatsächlich ablaufende Reaktion ausgewählt, welche als erste stattfindet, also den kleinsten Wert für τ_v besitzt. Damit sind gleichzeitig sowohl der Zeitpunkt als auch die Art der Reaktion in der folgenden Weise festgelegt:

$$\begin{aligned} \tau &= \min(\tau_v) \quad \forall v = 1, 2, \dots, M \\ \mu &= v_{\min} \end{aligned} \quad (9-9)$$

Dieses Verfahren liefert ähnlich exakte Ergebnisse wie die Direkte Methode, jedoch weist es einige entscheidende Nachteile auf. So ist pro Reaktionsschritt nicht nur die Generierung von M Zufallszahlen notwendig, sondern gemäß der Gleichung 9-8 müssen zusätzlich M Logarithmen berechnet werden. Dies kostet mit steigender Komplexität des Reaktionsmechanismus zunehmend mehr Rechenzeit, so daß bei umfangreichen Systemen die Direkte Methode vorzuziehen ist.

Methode des Festen Zeitschritts

Die Simulationsmethode des Festen Zeitschritts verzichtet auf eine Bestimmung der Zeitspanne τ aus der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P_1(\tau)$ nach der Gleichung 3-18. Statt dessen wird eine konstant bleibende Zeitspanne dt festgelegt, so daß gemäß der Gleichung 9-5 für jede der M Reaktionen die Wahrscheinlichkeit ihres Eintritts in dem Zeitintervall $(t, t+dt)$ berechnet werden kann:

$$P_\mu(t) dt = a_\mu dt \quad (9-10)$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, daß in dem Zeitintervall $(t, t+dt)$ eine beliebige der M verschiedenen Reaktionen stattfinden wird, berechnet sich aus der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$P_{Ges}(t) dt = \sum_{\mu=1}^M P_\mu(t) dt \quad (9-11)$$

Dabei muß die Zeitspanne dt so gewählt werden, daß die Voraussetzung $P_{Ges}(t) dt < 1$ über den kompletten Simulationsbereich gewährleistet ist. Sofern die zu generierende Zufallszahl r die Bedingung $r \leq P_{Ges}(t) dt$ erfüllt, findet in dem Zeitintervall eine Reaktion statt. Dabei wird die Reaktion R_μ eintreten, für welche gilt:

$$\sum_{v=1}^{\mu-1} a_v dt < r \leq \sum_{v=1}^\mu a_v dt \quad (9-12)$$

Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Voraussetzung $P_{Ges}(t)dt < 1$ nicht für jeden Simulationsschritt garantiert werden kann, weil $P_{Ges}(t) dt$ während der Reaktion variiert. Bei der Wahl einer zu kleinen Schrittweite jedoch erweist sich das Verfahren als ineffektiv, weil sehr häufig der Fall einer fehlenden Reaktion in dem Zeitintervall $(t, t+dt)$ ausgewählt wird.

Methode der Referenzreaktion

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Zeitachse nach der Methode der Referenzreaktion zu simulieren. Bei diesem Verfahren werden die dem eigentlichen Reaktionsmechanismus zugehörigen Prozesse um eine sogenannte Referenzreaktion erweitert. Diese Reaktion, der zwecks Vereinfachung die Ordnung eins zugesprochen wird, stellt einen virtuellen Prozeß dar, für den regulär die zugehörige Reaktionswahrscheinlichkeit definiert und nach dessen Auswahl eine Bilanzierung der Teilchenzahl durchgeführt wird. Die Referenzreaktion dient als analytisch leicht zu integrierender Prozeß ausschließlich zur Bestimmung der Reaktionszeit t gemäß der Gleichung 9-13.

$$t = -\frac{1}{k_R} \ln \left[\frac{X_R}{X_{R,0}} \right] \quad (9-13)$$

Hierin beschreibt k_R die deterministische Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion, X_R die aktuelle Referenzteilchenzahl und $X_{R,0}$ die Teilchenzahl zu dem Zeitpunkt $t = 0$. Die Qualität der Simulationsergebnisse hängt von der Dimensionierung der zur Referenzreaktion gehörigen Geschwindigkeitskonstante sowie der Referenzteilchenzahl ab. So führt eine zu langsame Referenzreaktion zu Unstetigkeiten in dem Verlauf der simulierten Größen, während eine im Verhältnis zu schnelle Referenzreaktion zur Folge hat, daß der überwiegende Teil der Rechenzeit für ihre Berechnung verlorengeht.

9.3. Herleitung der Momentgleichungen für die Suspensionspolymerisation

Der Ausgangspunkt für diese Herleitung sind die Geschwindigkeitsgleichungen 5-2 bis 5-7:

$$v_I = -k_d I \quad (5-2)$$

$$v_M = -(k_p + k_{trM}) M \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} \quad (5-3)$$

$$\begin{aligned} v_{R_1^{\bullet}} = & 2f k_d I - (k_p + k_{trM}) M R_1^{\bullet} + k_{trM} M \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} - k_{trP} R_1^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} P_m \\ & + k_{trP} P_1 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} - (k_{t,c} + k_{t,d}) R_1^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} \end{aligned} \quad (5-4)$$

$$v_{R_n^{\bullet}} = k_p M R_{n-1}^{\bullet} - (k_p + k_{trM}) M R_n^{\bullet} - k_{trP} R_n^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} P_m \\ + k_{trP} P_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} - (k_{t,c} + k_{t,d}) R_n^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} \quad (5-5)$$

$$v_{P_1} = k_{trM} M R_1^{\bullet} - k_{trP} P_1 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} + k_{trP} R_1^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} P_m + k_{t,d} R_1^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} \quad (5-6)$$

$$v_{P_n} = k_{trM} M R_n^{\bullet} - k_{trP} P_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} + k_{trP} R_n^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} P_m + 0.5 k_{t,c} \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^{\bullet} R_m^{\bullet} \\ + k_{t,d} R_n^{\bullet} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{\bullet} \quad (5-7)$$

Weil während der Polymerisation eine Volumenkontraktion stattfindet, muß die Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente j auf folgende Weise beschrieben werden:

$$v_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_j V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} + \frac{dC_j}{V} \frac{dV}{dt} \quad (9-14)$$

Dabei wird angenommen, daß das Volumen der Reaktionsmischung V entsprechend der Gleichung 5-13 linear mit dem Monomerumsatz abnimmt.

$$V = V_0 (1 + \epsilon x) \quad (5-13)$$

Hierin stellt ϵ den Volumenexpansionskoeffizienten dar, während V_0 das Volumen bei einem Umsatz von Null beschreibt. Für die Ableitung des Volumens nach der Zeit ergibt sich:

$$\frac{dV}{dt} = V_0 \epsilon \frac{dx}{dt} \quad (9-15)$$

Die Substitution des Volumens V_0 durch die Gleichung 5-13 führt zu:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon x)} \frac{dx}{dt} \quad (9-16)$$

In dieser Gleichung soll die Ableitung des Umsatzes nach der Zeit durch die Ableitung der Monomerkonzentration ersetzt werden. Dazu wird die Gleichung 9-17 zur Beschreibung des Umsatzes einer nicht volumenkonstanten Reaktion

$$x = \frac{M_0 V_0 - M V}{M_0 V_0} = 1 - \frac{M V}{M_0 V_0} \quad (9-17)$$

nach der Zeit abgeleitet:

$$\frac{dx}{dt} = - \left(\frac{1}{M_0 V_0} \left(\frac{dM}{dt} V + \frac{dV}{dt} M \right) \right) \quad (9-18)$$

Durch das Einsetzen der Gleichung 9-16 in 9-18 und nachfolgende Umformungen wird die Gleichung 9-19 erhalten.

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{M_0 V}{M_0 V_0 (M_0 + \epsilon M)} \frac{dM}{dt} \quad (9-19)$$

Diese Gleichung gibt den gesuchten Zusammenhang zwischen den Ableitungen des Umsatzes und der Monomerkonzentration nach der Zeit wieder. Mit den Gleichungen 9-16 und 9-19 folgt:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{-\epsilon}{M_0 + \epsilon M} \frac{dM}{dt} \quad (9-20)$$

Die Geschwindigkeitsgleichung des Monomers kann nach der Gleichung 9-14 in folgender Form geschrieben werden:

$$v_M = \frac{dM}{dt} + \frac{M}{V} \frac{dV}{dt} \quad (9-21)$$

Die Substitution der Gleichung 9-20 in die Gleichung 9-21 führt zu:

$$v_M = \frac{dM}{dt} \left(1 - \frac{\epsilon M}{M_0 + \epsilon M} \right) = \frac{M_0}{M_0 + \epsilon M} \frac{dM}{dt} \quad (9-22)$$

Gleichzeitig lässt sich v_M durch die Gleichung 5-3 beschreiben, in der die Summe über alle Radikalkonzentrationen durch das nullte Moment der Radikale λ_0 ersetzt werden kann. Durch die Kombination der Gleichungen 5-3 und 9-22 wird der folgende Ausdruck erhalten:

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_{trM}) M \lambda_0 \left(\frac{M_0 + \epsilon M}{M_0} \right) \quad (9-23)$$

Die Gleichung 9-24 zur Beschreibung der Volumenänderung ergibt sich durch die Substitution der Gleichung 9-23 in 9-20.

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \quad (9-24)$$

Der zeitliche Verlauf der Initiatorkonzentration wird gemäß der Gleichung 9-14 auf folgende Weise beschrieben:

$$\frac{dI}{dt} = v_I - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt} \quad (9-25)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 5-2 und 9-24 in die Gleichung 9-25 erhält man:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 I \quad (9-26)$$

Die Einführung der Volumenänderung in die Geschwindigkeitsgleichungen 5-4 bis 5-7 erfolgt in analoger Weise. So ergeben sich nach einer Substitution der Summen über alle Konzentrationen der Radikale bzw. Polymere durch die entsprechenden nullten Momente die folgenden Gleichungen zur Beschreibung der Konzentrationsänderungen von Radikalen und toten Polymeren:

$$\begin{aligned}\frac{dR_1^{\bullet}}{dt} &= 2fk_d I - (k_p + k_{trM})MR_1^{\bullet} + k_{trM}M\lambda_0 - k_{trP}R_1^{\bullet}\mu_0 + k_{trP}P_1\lambda_0 \\ &\quad - (k_{t,c} + k_{t,d})R_1^{\bullet}\lambda_0 - (k_p + k_{trM})\frac{\varepsilon M}{M_0}\lambda_0 R_1^{\bullet}\end{aligned}\quad (9-27)$$

$$\begin{aligned}\frac{dR_n^{\bullet}}{dt} &= k_p MR_{n-1}^{\bullet} - (k_p + k_{trM})MR_n^{\bullet} - k_{trP}R_n^{\bullet}\mu_0 + k_{trP}P_n\lambda_0 \\ &\quad - (k_{t,c} + k_{t,d})R_n^{\bullet}\lambda_0 - (k_p + k_{trM})\frac{\varepsilon M}{M_0}\lambda_0 R_n^{\bullet}\end{aligned}\quad (9-28)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{trM}MR_1^{\bullet} - k_{trP}P_1\lambda_0 + k_{trP}R_1^{\bullet}\mu_0 + k_{t,d}R_1^{\bullet}\lambda_0 - (k_p + k_{trM})\frac{\varepsilon M}{M_0}\lambda_0 P_1 \quad (9-29)$$

$$\begin{aligned}\frac{dP_n}{dt} &= k_{trM}MR_n^{\bullet} - k_{trP}P_n\lambda_0 + k_{trP}R_n^{\bullet}\mu_0 + 0.5k_{t,c}\sum_{m=1}^{n-1}R_{n-m}^{\bullet}R_m^{\bullet} + k_{t,d}R_n^{\bullet}\lambda_0 \\ &\quad - (k_p + k_{trM})\frac{\varepsilon M}{M_0}\lambda_0 P_n\end{aligned}\quad (9-30)$$

Die i-ten Momente von Radikalen und toten Polymeren sind definiert als:

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i R_n^{\bullet} \quad i = 0, 1, \dots \quad (5-8)$$

$$\mu_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n \quad i = 0, 1, \dots \quad (5-9)$$

Für die Ableitungen der Momente nach der Zeit sind die folgenden Gleichungen gültig:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{dR_1^{\bullet}}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^i \frac{dR_n^{\bullet}}{dt} \quad (9-31)$$

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \frac{dP_1}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^i \frac{dP_n}{dt} \quad (9-32)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 9-27 und 9-28 in die Gleichung 9-31 unter Berücksichtigung der Gleichung 5-8 wird ein allgemeiner Ausdruck für die Änderung des i-ten Momentes der Radikale mit der Zeit erhalten:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = 2f k_d I - (k_p + k_{trM}) M \lambda_i + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^i R_n^\bullet + k_{trM} M \lambda_0 + k_{trP} \lambda_0 \mu_i - k_{trP} \mu_0 \lambda_i - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0 \lambda_i - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \lambda_i \quad (9-33)$$

Damit lassen sich für die ersten drei Momente der Radikale die folgenden Gleichungen aufstellen:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2f k_d I - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0^2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0^2 \quad (5-16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} &= 2f k_d I + (k_p + k_{trM}) M \lambda_0 - k_{trM} M \lambda_1 + k_{trP} \lambda_0 \mu_1 - k_{trP} \mu_0 \lambda_1 \\ &\quad - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0 \lambda_1 - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \lambda_1 \end{aligned} \quad (5-17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} &= 2f k_d I + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{trM} M \lambda_2 + k_{trM} M \lambda_0 + k_{trP} \lambda_0 \mu_2 \\ &\quad - k_{trP} \mu_0 \lambda_2 - (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0 \lambda_2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \lambda_2 \end{aligned} \quad (5-18)$$

Eine analoge Herleitung erfolgt für die toten Polymere. Durch das Einsetzen der Gleichungen 9-29 und 9-30 in die Gleichung 9-32 resultiert die allgemeine Gleichung 9-34 zur Beschreibung der Änderung des i-ten Momentes der Polymere.

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_i}{dt} &= k_{trM} M \lambda_i - k_{trP} \lambda_0 \mu_i + k_{trP} \mu_0 \lambda_i + 0.5 k_{t,c} \sum_{n=2}^{\infty} n^i \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^\bullet R_m^\bullet \\ &\quad + k_{t,d} \lambda_0 \lambda_i - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_i \end{aligned} \quad (9-34)$$

Um die Gleichungen für die nullten bis zweiten Momente der toten Polymere explizit angeben zu können, muß der den Kombinationsabbruch beinhaltende Summenausdruck

$$S = 0.5 k_{t,c} \sum_{n=2}^{\infty} n^i \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^\bullet R_m^\bullet \quad (9-35)$$

umgeformt werden. Die Substitution von $(n-1)$ durch die Variable k liefert:

$$S = 0.5 k_{t,c} \sum_{k=1}^{\infty} (k+1)^i \sum_{m=1}^k R_{k+1-m}^\bullet R_m^\bullet \quad (9-36)$$

Nach dem Binomialsatz ergibt sich:

$$\begin{aligned}
S &= 0.5 k_{t,c} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} (k+1-m)^{i-j} m^j \sum_{m=1}^k R_{k+1-m}^{\bullet} R_m^{\bullet} \\
&= 0.5 k_{t,c} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \sum_{m=1}^k (k+1-m)^{i-j} R_{k+1-m}^{\bullet} m^j R_m^{\bullet}
\end{aligned} \tag{9-37}$$

Weitere Umformung führt zu der folgenden Gleichung:

$$S = 0.5 k_{t,c} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \sum_{m=1}^{\infty} m^j R_m^{\bullet} \sum_{k=m}^{\infty} (k+1-m)^{i-j} R_{k+1-m}^{\bullet} = 0.5 k_{t,c} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \lambda_j \lambda_{i-j} \tag{9-38}$$

Mit diesem Ausdruck lassen sich auf Grundlage der Gleichung 9-34 die Änderungen der ersten drei Momente der toten Polymere angeben:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{trM} M \lambda_0 + (0.5 k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0^2 - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_0 \tag{5-19}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_1}{dt} &= k_{trM} M \lambda_1 - k_{trP} \lambda_0 \mu_1 + k_{trP} \mu_0 \lambda_1 + (k_{t,c} + k_{t,d}) \lambda_0 \lambda_1 \\
&\quad - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_1
\end{aligned} \tag{5-20}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2}{dt} &= k_{trM} M \lambda_2 - k_{trP} \lambda_0 \mu_2 + k_{trP} \mu_0 \lambda_2 + k_{t,c} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{t,d} \lambda_0 \lambda_2 \\
&\quad - (k_p + k_{trM}) \frac{\epsilon M}{M_0} \lambda_0 \mu_2
\end{aligned} \tag{5-21}$$

9.4. Herleitung der Gleichung für den Primäreintrittskoeffizienten

Die Konzentration der wässrigen Oligomerradikale der Länge n lässt sich nach

$$O_{n,aq}^{\bullet} = \frac{k_{p,aq} M_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} O_{n-1,aq}^{\bullet} \quad n = 2, \dots, z-1 \tag{5-87}$$

beschreiben. Gemäß dieser Gleichung gilt speziell für die Oligomerradikale der Länge $z-1$:

$$O_{z-1,aq}^{\bullet} = O_{1,aq}^{\bullet} \left[\frac{k_{p,aq} M_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \right]^{z-2} \tag{9-39}$$

Die Substitution der Konzentration $O_{1,aq}^{\bullet}$ durch die Gleichung 5-86 führt zu:

$$O_{z-1,aq}^{\bullet} = \frac{2 k_{d,aq} I_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \left[\frac{k_{p,aq} M_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \right]^{z-2} \tag{9-40}$$

$$\Rightarrow O_{z-1,aq}^{\bullet} = \frac{2k_{d,aq} I_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq}} \left[\frac{k_{p,aq} M_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq} + k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}} \right]^{z-1} \quad (9-41)$$

$$\Rightarrow O_{z-1,aq}^{\bullet} = \frac{2k_{d,aq} I_{aq}}{k_{p,aq} M_{aq}} \left[\frac{k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}}{k_{p,aq} M_{aq}} + 1 \right]^{1-z} \quad (9-42)$$

Durch das Einsetzen der Gleichung 9-42 in 5-88 wird die Gleichung 5-91 zur Beschreibung des Eintrittskoeffizienten erhalten.

$$\sigma = k_{p,aq} M_{aq} O_{z-1,aq}^{\bullet} = \frac{2k_{d,aq} I_{aq} N_A}{N_C} \left[\frac{k_{t,aq} T_{aq}^{\bullet}}{k_{p,aq} M_{aq}} + 1 \right]^{1-z} \quad (5-91)$$

9.5. Simulationsprogramm für eine Folgereaktion

```
/*
Monte-Carlo Simulation einer Folgereaktion
A --k1--> B --k2--> C
*/
#include <alloc.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <time.h>

#define teilchen long double
#define uint unsigned int
#define ulong unsigned long
#define ldouble long double

long dzeit; /* Zeitfenster in Minuten */
ldouble VNa; /* Teilchenvolumen */
teilchen zA, zA0; /* Teilchenzahl Spezies A */
teilchen zB, zB0; /* Teilchenzahl Spezies B */
teilchen zC, zC0; /* Teilchenzahl Spezies C */
ldouble k1; /* Geschw.-konst.: Schritt A --> B */
ldouble k2; /* Geschw.-konst.: Schritt B --> C */
ldouble aA; /* Wahrscheinl.: Schritt A --> B */
ldouble aB; /* Wahrscheinl.: Schritt B --> C */
ldouble asA; /* Summenwahrscheinl.: Schritt A --> B */
ldouble asB; /* Summenwahrscheinl.: Schritt B --> C */
ldouble a0; /* Wahrscheinlichkeitssumme */
ldouble tau; /* Zufallsgroesse Monte-Carlo-Zeitschritt */
ldouble reak; /* Zufallsgroesse Monte-Carlo-Reaktion */
FILE *out; /* Ausgabedatei */

void main( void ) {

    randomize();
    dzeit = 20.0; /* Festlegungen Zeitachse */
    zpunkt = 0.0;
```

```

VNa = 5e+4;                                /* Festlegungen Teilchenzahlen      */
zA0 = 5e+4;
zB0 = 0;
zC0 = 0;
zA = zA0;
zB = zB0;
zC = zC0;
k1 = 0.1;                                     /* Festlegungen Geschwindigkeitskonst. */
k2 = 1.0;
                                                /* Start der Berechnung            */
out = fopen( "mcarlo.dat", "wt" );
fprintf( out,
         "%10.3Lf  %10.7Lf  %10.7Lf  %10.7Lf \n",
         zpunkt, zA / VNa, zB / VNa, zC / VNa );

do {
    aA = k1 * zA;                            /* 1. Schritt: A ---k1---> B      */
    aB = k2 * zB;                            /* 2. Schritt: B ---k2---> C      */
    a0 = aA + aB;                           /* Berechnung Wahrscheinlichkeitssumme */

    asA = aA;
    asB = asA + aB;                         /* Berechnung Intervallgrenzen      */

    tau = - log( random() ) / a0;           /* Bestimmung des naechsten        */
    zpunkt += tau;                          /* Reaktionszeitpunktes            */
    reak = random() * a0;                  /* Bestimmung der naechsten Reaktion */
    if ( reak < asA ) {                   /* Auswahl der zu simulierenden Reaktion */
        zA--; zB++;                      /* 1. Schritt: A ---k1---> B      */
    }
    else {
        zB--; zC++;                      /* 2. Schritt: B ---k2---> C      */
    }
    fprintf( out,                         /* Datenausgabe                    */
             "%10.3Lf  %10.7Lf  %10.7Lf  %10.7Lf \n",
             zpunkt, zA / VNa, zB / VNa, zC / VNa );

} while ( zpunkt <= dzeit );          /* Reaktionsende erreicht ?      */
fclose( out );
}

```

9.6. Realisierung der Monte-Carlo-Methode

Die Programmierung des Monte-Carlo-Verfahrens für die Emulsionspolymerisation erfolgte unter der Programmiersprache C. Die Implementierung wurde sowohl unter dem Betriebssystem Linux mit dem GCC-Compiler als auch unter Windows NT mit dem C++ 5.02 Compiler von Borland durchgeführt.

Um die Bedienung der Programme möglichst zu vereinfachen, wurde eine Parameter-Liste in Form einer Text-Datei zum Start der Berechnungen verwendet. Diese Liste enthielt eine Aufzählung aller notwendigen Startwerte bzw. Modellparameter. Als Ergebnis wurden neben den zeitlichen Entwicklungen verschiedenster Größen – wie Umsatz, mittlere Molmassen, Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten

- auch die Molmassenverteilungen zu verschiedenen Umsatzzeitpunkten sowie die Volumenverteilungen zum Rechnungsende als Textdatei abgespeichert.

Im folgenden sollen die Besonderheiten der Implementierung kurz beschrieben werden:

Als Zufallszahlengenerator hat sich die Routine „ran2“ aus den „Numerical Recipes in C“^[26] mit einer Periodendauer von $> 2 \cdot 10^{18}$ bewährt. Die Initialisierung des Zufallszahlengenerators erfolgte durch Setzen des Startwertes iidum mittels der Uhrzeit.

Die für die Simulation benötigten Speicherbereiche für die Latexteilchenklassen, die Latexteilchen und Polymerradikalketten sowie für die Wasserphase wurden vollständig dynamisch verwaltet. Das bedeutet, in jeder simulierten Latexteilchenklasse wurde für jedes Latexteilchen ein Grundspeicherbereich für die latexteilchenbezogenen Größen (wie z.B. Volumen, Geschwindigkeitskonstanten, Geleffektparameter) angelegt und in jedem Latexteilchen ein je nach Radikalzahl automatisch erweiterbarer individueller Speicherbereich für alle Polymerradikale. So konnte gewährleistet werden, daß der benötigte Speicherbedarf so minimal wie möglich gehalten wurde (in der Regel ca. 50-100 MB). Die Speicherung der Simulationsergebnisse erfolgte über einen statischen Datenpuffer.

Durch dieses Verfahren war nicht nur eine parallele Simulation mehrerer Latexteilchen bzw. Latexteilchenklassen möglich, sondern auch die mehrfache Berechnung eines Modellsystems hintereinander. Die Ergebnisse wurden als Mittelwerte zwischengespeichert, wodurch sich die Qualität der Simulation mit jedem Durchlauf verbesserte. So konnte innerhalb einer kurzen Berechnungszeit eine Prüfung der Eingabeparameter auf Korrektheit erfolgen, während die Simulation ohne Verlust an Rechenzeit solange weiterlaufen konnte, bis die gewünschte Datenqualität erreicht war.

9.7. Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräteliste

Isoperiboles Kalorimeter:

Reaktor, Ballastgefäß und Doppelmantelgefäß

Fabrikat:	mechanische Werkstatt der Universität Paderborn
-----------	--

Reaktorvolumen:	0.8 l
-----------------	-------

Material:	V2A
-----------	-----

Rührer:	Maxi M1, Ika Labortechnik, Staufen
---------	------------------------------------

Thermostat:	MH5, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach
-------------	---

Elektronik

Meßwerterfassungskarte:	DAS-1602, Keithly, Cleveland
-------------------------	------------------------------

Meßwertumformung:	Elektronikwerkstatt der Universität Paderborn
-------------------	---

Scheibenzentrifuge:

Fabrikat: BI-DCP (15000 U·min⁻¹), Brookhaven, New York

Fluß-FFF:

Fraktioniersäule:	F-100, FFFractionation, Inc., Salt Lake City
Säulenstrom	
Pumpe:	HP 1050, Hewlett-Packard, Waldbronn
Anotop-Filter:	Whatman, München
Porenweite:	0.02 µm
Kreuzstrom	
Pumpe:	P500, Pharmazia, Freiburg
Vielwinkel-	DAWN-DSP, Wyatt Technology Corp., Santa
Lichtstreuendetektor:	Barbara
Refraktometer:	Optilab 903, Wyatt Technology Corp., Santa Barbara

Gelpermeationschromatograph:

Fabrikat: Knauer, UV- und RI-Detektor, Berlin
Elutionsmittel: Tetrahydrofuran (THF)
Elutionsgeschwindigkeit: 1 ml·min⁻¹

Chemikalienliste

Styrol	Stabilisator: 10-15 ppm Brenzkatechin BASF AG, Ludwigshafen
<i>n</i> -BMA	Stabilisator: 10 ppm Hydrochinonmonoethylether BASF AG, Ludwigshafen
Kaliumperoxodisulfat	Fluka, Neu-Ulm
Natriumhydrogencarbonat	Fluka, Neu-Ulm
Aerosol MA-80	CMC: 1.2-1.6 g·l ⁻¹
(Natrium Di-(1,3-Dimethylbutyl)- Sulfosuccinat in Ethanol und Wasser)	CYTEC INDUSTRIES BV, Neuss
Hydrochinon	Fluka, Neu-Ulm
Tetrahydrofuran	Fluka, Neu-Ulm
Aluminiumoxid basisch	Fluka, Neu-Ulm
Saatlatex	d = 30 nm, Feststoffgehalt: 30 % BASF AG Ludwigshafen

9.8. Stoffdaten und kinetischen Konstanten

9.8.1. Suspensionspolymerisation von Styrol

Konstante		Quelle	Konstante		Quelle
T	343.15 K		$k_{p,0}$	$387 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	angepaßt
I_0	$0.04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$		k_{trM}	$0.07 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	[73]
ρ_M	$859.74 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	[106]	$k_{t,0}$	$115\cdot10^6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	angepaßt
ρ_P	$1041.65 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	[106]	A	0.0672	angepaßt
ΔH_R	$-72215 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	berechnet	B	0.2192	angepaßt
f	0.7	[141]	θ_p	6251.4931 s	angepaßt
k_d	$9.77\cdot10^{-6} \text{ s}^{-1}$	[73]	θ_t	213.1409 s	angepaßt

9.8.2. Emulsionspolymerisation von Styrol und *n*-BMA

Styrol		<i>n</i> -BMA		
Konstante		Quelle	Konstante	Quelle
T	343.15 K		T	343.15 K
$x\cdot I_{aq,0}$	$1.8282\cdot10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$x = 1, 2, 4$	$I_{aq,0}$	$1.8282\cdot10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
V_W	0.38138 l		V_W	0.38138 l
ρ_M	$859.74 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	[106]	ρ_M	$867 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
ρ_P	$1041.65 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	[106]	ρ_P	$1041 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
M_M	$104.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		M_M	$142.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M^{sat}	$5.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[118]	M^{sat}	$3.75 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
M_{aq}^{sat}	$5.611\cdot10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[143]	M_{aq}^{sat}	$3.125\cdot10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
ΔH_R	$-69900 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[73]	ΔH_R	$-64500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T_{g,M}$	242.55 K	[106]	$T_{g,M}$	197.15 K
$T_{g,P}$	375.15 K	[106]	$T_{g,P}$	293 K
α_M	$1\cdot10^{-3} \text{ K}^{-1}$	[106]	α_M	$1\cdot10^{-3} \text{ K}^{-1}$
α_P	$4.8\cdot10^{-4} \text{ K}^{-1}$	[106]	α_P	$4.8\cdot10^{-4} \text{ K}^{-1}$
z	3 / 2.7 / 2.5	[117]	z	3
D_w	$5\cdot10^{-8} \text{ dm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	[144]	D_w	$1\cdot10^{-8} \text{ dm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_p	$1 \text{ dm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Annahme, da $D_p \gg D_w$	D_p	$1 \text{ dm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{d,aq}$	$2.03504\cdot10^{-5} \text{ s}^{-1}$	[106]	$k_{d,aq}$	$2.03504\cdot10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$k_{p,aq}$	$490 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	gemäß [117]	$k_{p,aq}$	$970 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{t,aq}$	$3.5\cdot10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	extrapoliert	$k_{t,aq}$	$5\cdot10^6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{p,0}$	$490 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	[106]	$k_{p,0}$	$970 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{t,0}$	$6.89077\cdot10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	[106]	$k_{t,0}$	$9\cdot10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Styrol			<i>n</i> -BMA		
Konstante		Quelle	Konstante		Quelle
$k_{tr,0}$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[19]	$k_{tr,0}$	$6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[73]
C_{RD}	$1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$	[54]	C_{RD}	$1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$	[54]
γ	$2 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$	[118]			
χ	0.45	[89]			
$k_{i,aq}$	$2 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[117]			

9.9. Angepaßten Parameter

In den nachfolgenden Tabellen kennzeichnet m den mittleren Fehler, der gemäß der Gleichung

$$m = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\dot{Q}_{\text{theo}} - \dot{Q}_{\text{exp}})^2}$$

beschrieben wird. Der Parameter n beinhaltet die Anzahl der während eines Versuchs erfaßten Meßwerte.

9.9.1. Emulsionspolymerisation von Styrol

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Panke

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke, Anpassung von 5 Parametern						
Stufe	$k_{p,D}^0 / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^0 / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1	$1.1641 \cdot 10^5$	$7.3124 \cdot 10^{-2}$	$1.2918 \cdot 10^9$	$2.1453 \cdot 10^{-1}$	$2.8706 \cdot 10^{-1}$	$5.5311 \cdot 10^{-1}$
2	$1.1734 \cdot 10^5$	$1.0096 \cdot 10^{-1}$	$1.6265 \cdot 10^9$	$2.7599 \cdot 10^{-1}$	$2.3047 \cdot 10^{-1}$	$4.4342 \cdot 10^{-1}$
3	$1.0121 \cdot 10^5$	$1.0049 \cdot 10^{-1}$	$1.4587 \cdot 10^9$	$3.0349 \cdot 10^{-1}$	$2.0603 \cdot 10^{-1}$	$2.5791 \cdot 10^{-1}$
4	$9.7578 \cdot 10^5$	$9.5662 \cdot 10^{-2}$	$1.7539 \cdot 10^9$	$3.6340 \cdot 10^{-1}$	$1.8087 \cdot 10^{-1}$	$3.8332 \cdot 10^{-1}$
5	$1.0331 \cdot 10^5$	$1.0365 \cdot 10^{-1}$	$1.9132 \cdot 10^9$	$4.1671 \cdot 10^{-1}$	$1.4805 \cdot 10^{-1}$	$3.6934 \cdot 10^{-1}$
6	$1.2401 \cdot 10^5$	$9.7150 \cdot 10^{-2}$	$1.9966 \cdot 10^9$	$4.5062 \cdot 10^{-1}$	$1.2416 \cdot 10^{-1}$	$5.0727 \cdot 10^{-1}$
7	$1.5940 \cdot 10^5$	$8.9428 \cdot 10^{-2}$	$1.3485 \cdot 10^9$	$4.0598 \cdot 10^{-1}$	$1.1925 \cdot 10^{-1}$	$5.7939 \cdot 10^{-1}$
8	$1.2001 \cdot 10^5$	$8.2112 \cdot 10^{-2}$	$1.6319 \cdot 10^9$	$4.5345 \cdot 10^{-1}$	$1.1253 \cdot 10^{-1}$	$7.1378 \cdot 10^{-1}$

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke						
Stufe	$k_{p,D}^0 / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^0 / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1	$1.0286 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.3482 \cdot 10^9$	$2.0750 \cdot 10^{-1}$	$2.7446 \cdot 10^{-1}$	$6.3539 \cdot 10^{-1}$
2	$1.1873 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6782 \cdot 10^9$	$2.6459 \cdot 10^{-1}$	$2.2129 \cdot 10^{-1}$	$5.4926 \cdot 10^{-1}$
3	$1.0227 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.4986 \cdot 10^9$	$2.9087 \cdot 10^{-1}$	$1.9947 \cdot 10^{-1}$	$3.5036 \cdot 10^{-1}$

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke						
Stufe	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
4	$9.9517 \cdot 10^4$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7854 \cdot 10^9$	$3.3035 \cdot 10^{-1}$	$1.8258 \cdot 10^{-1}$	$5.8813 \cdot 10^{-1}$
5	$1.0329 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.9392 \cdot 10^9$	$3.5418 \cdot 10^{-1}$	$1.6055 \cdot 10^{-1}$	$5.9617 \cdot 10^{-1}$
6	$1.2633 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6476 \cdot 10^9$	$3.7743 \cdot 10^{-1}$	$1.3182 \cdot 10^{-1}$	$6.9995 \cdot 10^{-1}$
7	$1.1973 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7488 \cdot 10^9$	$4.2382 \cdot 10^{-1}$	$1.1333 \cdot 10^{-1}$	$7.1740 \cdot 10^{-1}$
8	$1.2480 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7147 \cdot 10^9$	$3.9273 \cdot 10^{-1}$	$1.2112 \cdot 10^{-1}$	$7.9714 \cdot 10^{-1}$

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke						
Stufe	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
2	$1.1428 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6730 \cdot 10^9$	$1.3045 \cdot 10^{-1}$	$3.7299 \cdot 10^{-1}$	$9.0536 \cdot 10^{-1}$
3	$1.1420 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.3535 \cdot 10^9$	$1.4540 \cdot 10^{-1}$	$3.6822 \cdot 10^{-1}$	$1.7447 \cdot 10^0$
4	$1.1694 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6324 \cdot 10^9$	$1.6309 \cdot 10^{-1}$	$3.4594 \cdot 10^{-1}$	$1.2488 \cdot 10^0$
5	$1.1457 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8423 \cdot 10^9$	$1.9294 \cdot 10^{-1}$	$3.0678 \cdot 10^{-1}$	$1.1113 \cdot 10^0$
6	$1.2464 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7054 \cdot 10^9$	$2.3612 \cdot 10^{-1}$	$2.5849 \cdot 10^{-1}$	$6.9856 \cdot 10^{-1}$
7	$1.0113 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6038 \cdot 10^9$	$2.9630 \cdot 10^{-1}$	$2.1010 \cdot 10^{-1}$	$4.4293 \cdot 10^{-1}$
8	$1.1011 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.5142 \cdot 10^9$	$3.3142 \cdot 10^{-1}$	$1.8070 \cdot 10^{-1}$	$4.5371 \cdot 10^{-1}$
9	$1.3010 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.3911 \cdot 10^9$	$3.5445 \cdot 10^{-1}$	$1.5718 \cdot 10^{-1}$	$5.5108 \cdot 10^{-1}$
10	$1.0166 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6369 \cdot 10^9$	$3.8830 \cdot 10^{-1}$	$1.4203 \cdot 10^{-1}$	$6.6876 \cdot 10^{-1}$
11	$1.0067 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.0416 \cdot 10^9$	$4.1093 \cdot 10^{-1}$	$1.1073 \cdot 10^{-1}$	$6.4123 \cdot 10^{-1}$

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Panke						
Stufe	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
2	$1.1708 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8020 \cdot 10^9$	$1.7577 \cdot 10^{-1}$	$3.2050 \cdot 10^{-1}$	$4.5543 \cdot 10^0$
3	$1.0294 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8449 \cdot 10^9$	$1.6752 \cdot 10^{-1}$	$3.2893 \cdot 10^{-1}$	$3.2398 \cdot 10^0$
4	$1.1551 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$2.0467 \cdot 10^9$	$1.7281 \cdot 10^{-1}$	$3.1417 \cdot 10^{-1}$	$1.1269 \cdot 10^0$
5	$1.0429 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8902 \cdot 10^9$	$2.1044 \cdot 10^{-1}$	$2.7147 \cdot 10^{-1}$	$1.1096 \cdot 10^0$
6	$1.1320 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7315 \cdot 10^9$	$2.5658 \cdot 10^{-1}$	$2.2551 \cdot 10^{-1}$	$9.7919 \cdot 10^{-1}$
7	$1.0797 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7651 \cdot 10^9$	$3.1825 \cdot 10^{-1}$	$1.8421 \cdot 10^{-1}$	$5.4906 \cdot 10^{-1}$
8	$1.1326 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8176 \cdot 10^9$	$3.6879 \cdot 10^{-1}$	$1.5385 \cdot 10^{-1}$	$6.5263 \cdot 10^{-1}$
9	$1.1821 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7727 \cdot 10^9$	$4.1287 \cdot 10^{-1}$	$1.3069 \cdot 10^{-1}$	$9.4143 \cdot 10^{-1}$
10	$1.1591 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7540 \cdot 10^9$	$4.3311 \cdot 10^{-1}$	$1.1525 \cdot 10^{-1}$	$9.2521 \cdot 10^{-1}$
11	$1.1155 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7746 \cdot 10^9$	$4.3526 \cdot 10^{-1}$	$1.0954 \cdot 10^{-1}$	$1.2761 \cdot 10^0$
12	$1.1172 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7903 \cdot 10^9$	$4.3609 \cdot 10^{-1}$	$1.1008 \cdot 10^{-1}$	$1.5449 \cdot 10^0$
13	$1.1360 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7626 \cdot 10^9$	$4.5192 \cdot 10^{-1}$	$1.0074 \cdot 10^{-1}$	$1.3668 \cdot 10^0$
14	$1.1481 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7953 \cdot 10^9$	$4.4396 \cdot 10^{-1}$	$1.0106 \cdot 10^{-1}$	$1.2305 \cdot 10^0$

Stufenpolymerisation zum Konkurrenzwachstum Serie 4 nach dem Modell von Panke						
Stufe	Latexklasse	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^* / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n
1	klein	$1.1873 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6782 \cdot 10^9$	$2.6459 \cdot 10^{-1}$	$2.2129 \cdot 10^{-1}$
	groß	$1.0329 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.9392 \cdot 10^9$	$3.5418 \cdot 10^{-1}$	$1.6055 \cdot 10^{-1}$
2	klein	$1.0227 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.4986 \cdot 10^9$	$2.9087 \cdot 10^{-1}$	$1.9947 \cdot 10^{-1}$
	groß	$1.2633 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6476 \cdot 10^9$	$3.7743 \cdot 10^{-1}$	$1.3182 \cdot 10^{-1}$
3	klein	$9.9517 \cdot 10^4$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7854 \cdot 10^9$	$3.3035 \cdot 10^{-1}$	$1.8258 \cdot 10^{-1}$
	groß	$1.1973 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7488 \cdot 10^9$	$4.2382 \cdot 10^{-1}$	$1.1333 \cdot 10^{-1}$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Panke						
mp/mM	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^* / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1/4	$1.4024 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2628 \cdot 10^9$	$2.4488 \cdot 10^{-1}$	$2.2013 \cdot 10^{-1}$	$4.9582 \cdot 10^{-1}$
1/6	$1.4337 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2181 \cdot 10^9$	$2.3923 \cdot 10^{-1}$	$2.2547 \cdot 10^{-1}$	$4.7651 \cdot 10^{-1}$
1/8	$1.3713 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2771 \cdot 10^9$	$2.6385 \cdot 10^{-1}$	$2.1647 \cdot 10^{-1}$	$5.9227 \cdot 10^{-1}$
1/10	$1.3373 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.1546 \cdot 10^9$	$2.8414 \cdot 10^{-1}$	$2.0917 \cdot 10^{-1}$	$7.9942 \cdot 10^{-1}$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 6 nach dem Modell von Panke						
mp/mM	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^* / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1/4	$1.2651 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.3570 \cdot 10^9$	$2.6015 \cdot 10^{-1}$	$2.0355 \cdot 10^{-1}$	$7.2382 \cdot 10^{-1}$
1/6	$1.5511 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.6025 \cdot 10^9$	$2.6581 \cdot 10^{-1}$	$2.1585 \cdot 10^{-1}$	$3.2913 \cdot 10^{-1}$
1/8	$1.5248 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.7811 \cdot 10^9$	$2.8528 \cdot 10^{-1}$	$2.1608 \cdot 10^{-1}$	$6.2392 \cdot 10^{-1}$
1/10	$1.3038 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.3816 \cdot 10^9$	$2.7444 \cdot 10^{-1}$	$2.1526 \cdot 10^{-1}$	$7.1466 \cdot 10^{-1}$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7 nach dem Modell von Panke						
mp/mM	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^* / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1/4	$1.0289 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8531 \cdot 10^9$	$3.1809 \cdot 10^{-1}$	$1.7463 \cdot 10^{-1}$	$2.8087 \cdot 10^{-1}$
1/6	$9.7570 \cdot 10^4$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.8100 \cdot 10^9$	$3.4544 \cdot 10^{-1}$	$1.7154 \cdot 10^{-1}$	$3.3718 \cdot 10^{-1}$
1/8	$9.2241 \cdot 10^4$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.9411 \cdot 10^9$	$3.5518 \cdot 10^{-1}$	$1.6647 \cdot 10^{-1}$	$4.2291 \cdot 10^{-1}$
1/10	$1.0272 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.9086 \cdot 10^9$	$3.2140 \cdot 10^{-1}$	$1.6637 \cdot 10^{-1}$	$7.0625 \cdot 10^{-1}$

Serie 7 mit Parametersatz der Stufe 1 der Serie 5 und angepaßtem Geleffektparameter n						
mp/mM	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_p^*	$k_{TD}^* / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	V_t^*	n	m/W
1/4	$1.4024 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2628 \cdot 10^9$	$2.4488 \cdot 10^{-1}$	$1.8409 \cdot 10^{-1}$	$7.6272 \cdot 10^{-1}$
1/6	$1.4024 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2628 \cdot 10^9$	$2.4488 \cdot 10^{-1}$	$1.8523 \cdot 10^{-1}$	$1.0722 \cdot 10^0$
1/8	$1.4024 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2628 \cdot 10^9$	$2.4488 \cdot 10^{-1}$	$1.8085 \cdot 10^{-1}$	$1.3258 \cdot 10^0$
1/10	$1.4024 \cdot 10^5$	$1.0231 \cdot 10^{-1}$	$1.2628 \cdot 10^9$	$2.4488 \cdot 10^{-1}$	$1.7265 \cdot 10^{-1}$	$1.1680 \cdot 10^0$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 8 nach dem Modell von Panke						
m _P /m _M	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _P [*]	k _{TD} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _t [*]	n	m/W
1/4	2.1994·10 ⁵	1.0231·10 ⁻¹	8.6827·10 ⁸	1.6847·10 ⁻¹	2.7355·10 ⁻¹	9.6316·10 ⁻¹
1/6	2.2828·10 ⁵	1.0231·10 ⁻¹	8.2758·10 ⁸	1.6496·10 ⁻¹	2.7427·10 ⁻¹	1.0191·10 ⁰
1/8	2.4661·10 ⁵	1.0231·10 ⁻¹	1.3248·10 ⁹	1.7372·10 ⁻¹	2.8463·10 ⁻¹	1.3583·10 ⁰
1/10	3.3409·10 ⁵	1.0231·10 ⁻¹	1.3953·10 ⁹	1.7669·10 ⁻¹	2.8609·10 ⁻¹	1.4771·10 ⁰

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Buback

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback					
Stufe	k _{TD} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{SD} / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	C _η	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	m/W
1	1.3012·10 ¹²	1.1026·10 ⁵	2.3349·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.0457·10 ⁰
2	1.9662·10 ¹²	1.0106·10 ⁶	2.3412·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.0897·10 ⁰
3	2.2640·10 ¹²	1.8932·10 ⁶	2.3684·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.0497·10 ⁰
4	2.1069·10 ¹²	4.5602·10 ⁶	2.3775·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.1377·10 ⁰
5	1.9656·10 ¹²	2.9998·10 ⁷	2.3449·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.1717·10 ⁰
6	5.0369·10 ¹²	1.3884·10 ⁸	2.4511·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.0857·10 ⁰
7	5.8812·10 ¹²	4.1064·10 ⁸	2.4698·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.4396·10 ⁰
8	7.8632·10 ¹²	1.2160·10 ⁹	2.5081·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.1212·10 ⁰

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Buback					
Stufe	k _{TD} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{SD} / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	C _η	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	m/W
2	3.1407·10 ¹²	5.6700·10 ⁴	2.6314·10 ¹	6.7175·10 ¹²	2.2214·10 ⁰
3	1.1453·10 ⁹	1.3393·10 ⁴	1.6387·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.9071·10 ⁰
4	1.5300·10 ¹¹	1.8392·10 ⁴	2.1671·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.1218·10 ⁰
5	1.0631·10 ¹²	5.8574·10 ⁴	2.3417·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.3766·10 ⁰
6	1.1860·10 ¹²	2.3880·10 ⁵	2.3269·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.2927·10 ⁰
7	2.2423·10 ¹²	1.0423·10 ⁶	2.4023·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.2271·10 ⁰
8	1.8301·10 ¹²	3.0700·10 ⁶	2.3681·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.3367·10 ⁰
9	3.8063·10 ¹²	1.2849·10 ⁷	2.4782·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.2784·10 ⁰
10	3.9446·10 ¹²	2.5235·10 ⁷	2.4649·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.4213·10 ⁰
11	6.8852·10 ¹²	3.9625·10 ⁷	2.5329·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.4145·10 ⁰

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Buback					
Stufe	k _{TD} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{SD} / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	C _η	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	m/W
2	4.2906·10 ¹¹	1.8137·10 ⁴	2.2156·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.9643·10 ⁰
3	1.0225·10 ¹¹	2.7366·10 ⁴	2.0367·10 ¹	6.7175·10 ¹²	2.0614·10 ⁰
4	1.7472·10 ¹²	6.2784·10 ⁴	2.3393·10 ¹	6.7175·10 ¹²	9.3210·10 ⁻¹
5	1.5611·10 ¹²	2.1389·10 ⁵	2.3015·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.6803·10 ⁰
6	4.2239·10 ¹²	8.8688·10 ⁵	2.4096·10 ¹	6.7175·10 ¹²	1.9433·10 ⁰

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Buback					
Stufe	$k_{TD}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{SD}/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	C_η	$k_{p,D}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	m/W
7	$3.6534 \cdot 10^{12}$	$7.3419 \cdot 10^6$	$2.4214 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$2.4699 \cdot 10^0$
8	$5.4625 \cdot 10^{12}$	$3.6244 \cdot 10^7$	$2.4828 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$2.5109 \cdot 10^0$
9	$3.9418 \cdot 10^{12}$	$4.3120 \cdot 10^7$	$2.4258 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$2.8016 \cdot 10^0$
10	$5.7618 \cdot 10^{12}$	$2.3854 \cdot 10^8$	$2.4723 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$3.1124 \cdot 10^0$
11	$3.6626 \cdot 10^{12}$	$5.1863 \cdot 10^7$	$2.3622 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$3.9038 \cdot 10^0$
12	$4.8619 \cdot 10^{12}$	$6.4845 \cdot 10^7$	$2.4146 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$4.0942 \cdot 10^0$
13	$5.2777 \cdot 10^{12}$	$9.2577 \cdot 10^7$	$2.4196 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$3.8975 \cdot 10^0$
14	$3.7018 \cdot 10^{12}$	$1.9446 \cdot 10^8$	$2.3542 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$3.7582 \cdot 10^0$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Buback					
m_P/m_M	$k_{TD}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{SD}/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	C_η	$k_{p,D}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	m/W
1/4	$2.2766 \cdot 10^{12}$	$1.0140 \cdot 10^6$	$2.3509 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$7.5040 \cdot 10^{-1}$
1/6	$2.7629 \cdot 10^{12}$	$7.8330 \cdot 10^5$	$2.3853 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$1.0166 \cdot 10^0$
1/8	$2.2618 \cdot 10^{12}$	$1.0038 \cdot 10^6$	$2.3911 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$1.1429 \cdot 10^0$
1/10	$2.2510 \cdot 10^{12}$	$9.8663 \cdot 10^5$	$2.4191 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$1.4569 \cdot 10^0$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7 nach dem Modell von Buback					
m_P/m_M	$k_{TD}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{SD}/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	C_η	$k_{p,D}^0 /(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	m/W
1/4	$2.7307 \cdot 10^{12}$	$6.3840 \cdot 10^6$	$2.3704 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$5.6128 \cdot 10^{-1}$
1/6	$2.1167 \cdot 10^{12}$	$5.9753 \cdot 10^6$	$2.3782 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$6.8151 \cdot 10^{-1}$
1/8	$2.1231 \cdot 10^{12}$	$6.0234 \cdot 10^6$	$2.3508 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$8.5111 \cdot 10^{-1}$
1/10	$1.9175 \cdot 10^{12}$	$7.6036 \cdot 10^6$	$2.3091 \cdot 10^1$	$6.7175 \cdot 10^{12}$	$9.0115 \cdot 10^{-1}$

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Chiu et al.

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Chiu et al.					
Stufe	A	B	θ_t/s	θ_p/s	m/W
1	$5.7448 \cdot 10^{-2}$	$2.4320 \cdot 10^{-1}$	$3.2528 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$6.6954 \cdot 10^{-1}$
2	$6.8835 \cdot 10^{-2}$	$1.7766 \cdot 10^{-1}$	$2.9517 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$3.5603 \cdot 10^{-1}$
3	$7.0130 \cdot 10^{-2}$	$1.7399 \cdot 10^{-1}$	$2.9803 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$5.2547 \cdot 10^{-1}$
4	$7.3967 \cdot 10^{-2}$	$1.5887 \cdot 10^{-1}$	$3.1664 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$5.0554 \cdot 10^{-1}$
5	$7.6329 \cdot 10^{-2}$	$1.4538 \cdot 10^{-1}$	$3.0081 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$5.9373 \cdot 10^{-1}$
6	$7.6218 \cdot 10^{-2}$	$1.3377 \cdot 10^{-1}$	$3.2458 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$4.7318 \cdot 10^{-1}$
7	$8.2226 \cdot 10^{-2}$	$1.1536 \cdot 10^{-1}$	$3.4718 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$6.9316 \cdot 10^{-1}$
8	$8.4980 \cdot 10^{-2}$	$1.1961 \cdot 10^{-1}$	$2.6109 \cdot 10^3$	$2.9543 \cdot 10^1$	$6.1268 \cdot 10^{-1}$

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Chiu et al.					
mp/m _M	A	B	θ _f /s	θ _p /s	m/W
1/4	5.5882·10 ⁻²	2.0357·10 ⁻¹	3.0760·10 ³	2.9543·10 ¹	4.4937·10 ⁻¹
1/6	4.9429·10 ⁻²	2.1255·10 ⁻¹	4.7238·10 ³	2.9543·10 ¹	6.7766·10 ⁻¹
1/8	5.5962·10 ⁻²	2.0144·10 ⁻¹	4.8106·10 ³	2.9543·10 ¹	8.0054·10 ⁻¹
1/10	7.4279·10 ⁻²	1.9814·10 ⁻¹	2.8037·10 ³	2.9543·10 ¹	1.1934·10 ⁰

9.9.2. Emulsionspolymerisation von n-BMA

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Panke

Stufenpolymerisation von n-BMA nach dem Modell von Panke						
Stufe	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _p [*]	k _{TD} / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _t [*]	n	m/W
1	3.3891·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.3549·10 ⁸	8.0782·10 ⁻¹	1.6346·10 ⁻¹	1.2017·10 ⁰
2	1.3122·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.6407·10 ⁹	9.2714·10 ⁻¹	2.1695·10 ⁻¹	6.3698·10 ⁻¹
3	1.2726·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.3444·10 ⁹	1.0367·10 ⁰	1.8665·10 ⁻¹	1.0821·10 ⁰
4	9.9130·10 ⁴	9.2927·10 ⁻²	2.8812·10 ⁹	1.0323·10 ⁰	1.8864·10 ⁻¹	1.0707·10 ⁰
5	5.4545·10 ⁴	9.2927·10 ⁻²	2.9173·10 ⁹	1.0809·10 ⁰	1.7624·10 ⁻¹	1.2743·10 ⁰
6	1.2231·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.9515·10 ⁹	1.0812·10 ⁰	1.7149·10 ⁻¹	1.3247·10 ⁰
7	1.3796·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	3.1874·10 ⁹	1.0468·10 ⁰	1.6950·10 ⁻¹	1.3018·10 ⁰

Polymerisationen von n-BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Panke						
mp/m _M	k _{p,D} ⁰ / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _p [*]	k _{TD} / (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	V _t [*]	n	m/W
1/4	1.5177·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.4806·10 ⁹	9.3683·10 ⁻¹	2.0575·10 ⁻¹	4.9970·10 ⁻¹
1/6	1.3897·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	3.0717·10 ⁹	9.8180·10 ⁻¹	2.1246·10 ⁻¹	7.4495·10 ⁻¹
1/8	1.3622·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.8157·10 ⁹	1.0176·10 ⁰	2.0460·10 ⁻¹	1.0674·10 ⁰
1/10	1.3073·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.7666·10 ⁹	1.0630·10 ⁰	1.9661·10 ⁻¹	1.0891·10 ⁰
1/12	1.2925·10 ⁵	9.2927·10 ⁻²	2.8231·10 ⁹	1.0639·10 ⁰	1.9861·10 ⁻¹	1.4142·10 ⁰

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Buback

Stufenpolymerisation von n-BMA nach dem Modell von Buback					
Stufe	k _{TD} ⁰ /(l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{SD} /(l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	C _η	k _{p,D} ⁰ /(l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	m/W
1	2.3095·10 ¹⁰	1.5169·10 ⁵	1.9017·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.5488·10 ⁰
2	2.6889·10 ¹⁰	3.8065·10 ⁵	1.9268·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.3414·10 ⁰
3	2.5789·10 ¹⁰	9.7582·10 ⁵	1.9117·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.5055·10 ⁰
4	2.1782·10 ¹⁰	2.0133·10 ⁶	1.8756·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.3026·10 ⁰
5	3.2323·10 ¹⁰	4.4353·10 ⁶	1.9222·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.3909·10 ⁰
6	3.5931·10 ¹⁰	8.3141·10 ⁶	1.9223·10 ¹	6.4314·10 ¹²	1.0746·10 ⁰
7	4.4823·10 ¹⁰	9.8489·10 ⁶	1.9057·10 ¹	6.4314·10 ¹²	7.8572·10 ⁻¹

Polymerisationen von <i>n</i> -BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Buback					
mP/mM	$k_{TD}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$k_{SD} / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	C_η	$k_{p,D}^0 / (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	m/W
1/4	$1.2460 \cdot 10^{10}$	$1.0930 \cdot 10^6$	$1.7948 \cdot 10^1$	$6.4314 \cdot 10^{12}$	$7.6174 \cdot 10^{-1}$
1/6	$1.6444 \cdot 10^{10}$	$9.4240 \cdot 10^5$	$1.8680 \cdot 10^1$	$6.4314 \cdot 10^{12}$	$1.1216 \cdot 10^0$
1/8	$2.0193 \cdot 10^{10}$	$1.0131 \cdot 10^6$	$1.9145 \cdot 10^1$	$6.4314 \cdot 10^{12}$	$1.4611 \cdot 10^0$
1/10	$5.8562 \cdot 10^9$	$1.5548 \cdot 10^6$	$1.7629 \cdot 10^1$	$6.4314 \cdot 10^{12}$	$1.5587 \cdot 10^0$
1/12	$5.4814 \cdot 10^9$	$1.4195 \cdot 10^6$	$1.7552 \cdot 10^1$	$6.4314 \cdot 10^{12}$	$1.9718 \cdot 10^0$

9.10. Partikel- und Monomermolekülzahlen sowie CPU-Zeiten

9.10.1. Emulsionspolymerisation von Styrol

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Panke

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Panke							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1	18624	$8.56 \cdot 10^{13}$	81.27	5	1024	$2.27 \cdot 10^{13}$	46.50
2	16768	$9.29 \cdot 10^{13}$	82.48	6	336	$1.30 \cdot 10^{13}$	38.03
3	5936	$5.80 \cdot 10^{13}$	62.08	7	144	$9.42 \cdot 10^{12}$	52.32
4	2304	$3.84 \cdot 10^{13}$	56.00	8	64	$5.58 \cdot 10^{12}$	54.97

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 2 nach dem Modell von Panke							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
2	79488	$8.45 \cdot 10^{13}$	84.55	7	7280	$7.11 \cdot 10^{13}$	78.07
3	68608	$9.80 \cdot 10^{13}$	85.38	8	2208	$3.68 \cdot 10^{13}$	51.72
4	39424	$9.63 \cdot 10^{13}$	83.83	9	1216	$2.69 \cdot 10^{12}$	48.88
5	20928	$8.90 \cdot 10^{13}$	81.97	10	336	$1.30 \cdot 10^{13}$	47.03
6	17536	$9.71 \cdot 10^{13}$	83.27	11	192	$1.26 \cdot 10^{13}$	84.20

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 3 nach dem Modell von Panke							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
2	87168	$9.27 \cdot 10^{13}$	116.05	9	1024	$2.27 \cdot 10^{13}$	152.28
3	65792	$9.40 \cdot 10^{13}$	114.83	10	336	$1.30 \cdot 10^{13}$	143.55
4	37184	$9.08 \cdot 10^{13}$	115.47	11	432	$7.06 \cdot 10^{12}$	172.48
5	17088	$7.27 \cdot 10^{13}$	108.47	12	128	$1.12 \cdot 10^{13}$	564.93
6	19200	$1.06 \cdot 10^{14}$	255.70	13	28	$4.27 \cdot 10^{12}$	438.68
7	7280	$7.11 \cdot 10^{13}$	231.53	14	24	$1.56 \cdot 10^{12}$	195.27
8	2496	$4.16 \cdot 10^{13}$	187.47				

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 5 nach dem Modell von Panke							
m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1/4	3840	$7.06 \cdot 10^{13}$	82.23	1/8	2112	$7.77 \cdot 10^{13}$	81.05
1/6	2688	$7.42 \cdot 10^{13}$	79.58	1/10	1728	$7.94 \cdot 10^{13}$	80.57

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 6 nach dem Modell von Panke							
m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1/4	2688	$4.94 \cdot 10^{13}$	83.68	1/8	1536	$5.65 \cdot 10^{13}$	77.40
1/6	1920	$5.30 \cdot 10^{13}$	76.58	1/10	1152	$5.30 \cdot 10^{13}$	72.83

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 7 nach dem Modell von Panke							
m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1/4	784	$3.06 \cdot 10^{13}$	50.58	1/8	672	$5.25 \cdot 10^{13}$	78.40
1/6	672	$3.94 \cdot 10^{13}$	59.53	1/10	672	$6.56 \cdot 10^{13}$	94.45

Polymerisationen von Styrol mit Start im Intervall II Serie 8 nach dem Modell von Panke							
m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	m_p/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1/4	11264	$1.02 \cdot 10^{14}$	150.42	1/8	6912	$1.25 \cdot 10^{14}$	150.73
1/6	8448	$1.15 \cdot 10^{14}$	149.55	1/10	5888	$1.34 \cdot 10^{14}$	147.95

Stufenpolymerisation von Styrol zum Konkurrenzwachstum Serie 4 nach dem Modell von Panke							
Monomerkonzentration teilchengrößenunabhängig				Monomerkonzentration teilchengrößenabhängig			
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1	480 : 3840	$2.15 \cdot 10^{14}$	285.62	1	480 : 3840	$2.15 \cdot 10^{14}$	284.28
2	320 : 2560	$1.57 \cdot 10^{14}$	392.52	2	320 : 2560	$1.56 \cdot 10^{14}$	393.00
3	210 : 1680	$9.61 \cdot 10^{13}$	223.43	3	224 : 1776	$1.02 \cdot 10^{14}$	241.75

Polymerisation einer bimodalen Saat mit einem Teilchenzahlenverhältnis von 1:1					
individuelle Parameter für beide Größenklassen			identische Parameter für beide Größenklassen		
Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
2457 : 2457	$1.94 \cdot 10^{14}$	486.43	2457 : 2457	$1.94 \cdot 10^{14}$	422.33

Simulation der Polymerisation von Styrol mit vollständiger Wasserphasenkinetik							
Serie 2 ($I_0 = 1.828 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)				Serie 3 ($I_0 = 7.313 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)			
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
7	4816	$4.70 \cdot 10^{13}$	128.82	7	1344	$1.31 \cdot 10^{13}$	83.33

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Buback

Stufenpolymerisation von Styrol Serie 1 nach dem Modell von Buback							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1	20352	$9.36 \cdot 10^{13}$	41.70	5	640	$1.42 \cdot 10^{13}$	8.05
2	16128	$8.93 \cdot 10^{13}$	36.32	6	280	$1.08 \cdot 10^{13}$	10.77
3	5040	$4.92 \cdot 10^{13}$	21.83	7	96	$6.28 \cdot 10^{12}$	10.25
4	1440	$2.40 \cdot 10^{13}$	11.67	8	64	$5.58 \cdot 10^{12}$	18.50

9.10.2. Emulsionspolymerisation von *n*-BMA

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Panke

Stufenpolymerisation von <i>n</i> -BMA nach dem Modell von Panke							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1	85725	$3.04 \cdot 10^{14}$	141.17	5	1232	$4.08 \cdot 10^{13}$	52.05
2	84000	$2.94 \cdot 10^{14}$	142.42	6	600	$2.82 \cdot 10^{13}$	62.32
3	3920	$9.13 \cdot 10^{13}$	53.85	7	279	$2.14 \cdot 10^{13}$	123.12
4	2016	$3.84 \cdot 10^{13}$	28.52				

Polymerisationen von <i>n</i> -BMA mit Start im Intervall II nach dem Modell von Panke							
m_P/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	m_P/m_M	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1/4	5248	$9.92 \cdot 10^{13}$	60.52	1/10	6272	$2.97 \cdot 10^{14}$	175.93
1/6	5248	$1.49 \cdot 10^{14}$	86.62	1/12	3456	$1.96 \cdot 10^{14}$	117.13
1/8	4736	$1.79 \cdot 10^{14}$	107.37				

Simulation mit dem Hochumsatzmodell von Buback

Stufenpolymerisation von <i>n</i> -BMA nach dem Modell von Buback							
Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h	Stufe	Partikelzahl	Monomerzahl	CPU-Zeit/h
1	46990	$5.04 \cdot 10^{14}$	169.77	5	1400	$4.63 \cdot 10^{13}$	32.25
2	44800	$4.84 \cdot 10^{14}$	158.77	6	440	$2.07 \cdot 10^{13}$	24.38
3	7360	$1.71 \cdot 10^{14}$	63.80	7	217	$1.67 \cdot 10^{13}$	34.55
4	2898	$5.52 \cdot 10^{13}$	24.15				

10. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
a_S	[m ² ·g ⁻¹]	spezifischer Platzbedarf des Emulgators auf der Latexoberfläche
a_0	[s ⁻¹]	Summe über alle Reaktionswahrscheinlichkeitsdichten a_μ
$a_\mu dt$	[-]	Reaktionswahrscheinlichkeit der Reaktion R_μ in dem Zeitintervall dt
A	[-]	Gel-/Glaseffektparameter bei Chiu et al.
B	[-]	Gel-/Glaseffektparameter bei Chiu et al.
$B_\mu dt$	[-]	Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines um die Reaktion R_μ entfernten Zustands und das Einsetzen von R_μ in dem Zeitintervall dt
c_p	[s ⁻¹]	stochastische Wachstumskonstante
c_t	[s ⁻¹]	stochastische Abbruchkonstante
c_μ	[s ⁻¹]	stochastische Reaktionskonstante der Reaktion R_μ
C	[-]	Umsatzabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und D'_{eff}
C	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient für den Radikalabbruch
C_b	[mol·l ⁻¹]	Radikalkonzentration in der Bulk-Phase
C_m	[mol·l ⁻¹]	effektive Radikalkonzentration in der durch r_m definierten Region
C_{RD}	[l·mol ⁻¹]	Geleffektparameter bei Buback und Panke
C_S	[mol·l ⁻¹]	Konzentration der Spezies S
C_η	[-]	Gel-/Glaseffektparameter bei Buback
d	[m]	Partikeldurchmesser
d_n	[m]	zahlenmittlerer Partikeldurchmesser
d_w	[m]	massenmittlerer Partikeldurchmesser
D	[m]	Durchmesser einer Kugel
D_{eff}	[m ² ·s ⁻¹]	effektiver Diffusionskoeffizient der Polymerradikale
D'_{eff}	[m ² ·s ⁻¹]	effektiver Diffusionskoeffizient der Monomermoleküle
D_p	[m ² ·s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient eines Monomerradikals im Latexteilchen
D_w	[m ² ·s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient eines Monomerradikals in der Wasserphase
f	[-]	Radikalausbeutfaktor
f	[-]	Parameter bei Brooks und Li
ΔF	[J·mol ⁻¹]	partielle molare Freie Energie
ΔF_M	[J·mol ⁻¹]	partielle molare Mischungsenergie
ΔF_S	[J·mol ⁻¹]	partielle molare Oberflächenenergie
h_μ	[-]	Zahl der verschiedenen Reaktandenkombinationen für die Reaktion R_μ
ΔH_R	[J·mol ⁻¹]	molare Reaktionsenthalpie
I	[mol·l ⁻¹]	Initiatorkonzentration
I^\bullet	[mol·l ⁻¹]	Konzentration der Initiatorradikale
k_a	[l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient des Eintritts von Monomerradikalalen
k_d	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
k_{des}	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient des Radikalaustritts

k_e	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts
k_i	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion
k_p	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
$k_{p,D}$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	diffusionskontrollierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
$k_{p,D}^0$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Glaseffektparameter bei Buback und Panke
$k_{p,R}$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ohne Diffusionshemmung
k_t	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Abbruchgeschwindigkeitskonstante
$k_{t,c}$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Kombinationsabbruchs
$k_{t,d}$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Disproportionierungsabbruchs
$k_{t,D}$	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	diffusionskontrollierte Abbruchgeschwindigkeitskonstante
k_{trM}, k_{tr}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Monomerübertragung
k_{trP}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Polymerübertragung
k_{trY}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Übertragung auf den Kettenüberträger Y
k_B	$[J \cdot K^{-1}]$	Boltzmann-Konstante
k_C	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs der Radikale im Käfig
k_{CR}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion
k_D	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante für die Diffusion der Primärradikale aus dem Käfig
k_R	$[s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion
k_{RD}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsdiffusion
k_{SD}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Segmentdiffusion, Geleffektparameter bei Buback
k_{TD}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Translationsdiffusion
k_{TD}^0	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geleffektparameter bei Buback
\dot{k}_{TD}	$[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	Geleffektparameter bei Panke
k_μ	$[l^x \cdot mol^{-x} \cdot s^{-1}]$	deterministische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R_μ ; $x = 0, 1, \dots$
K_0	$[s^{-1}]$	Geschwindigkeitskoeffizient der Diffusion eines Radikals aus einem Latexteilchen
m	$[g]$	Masse eines eintretenden Radikals
m	$[W]$	mittlerer Fehler
m_d	$[-]$	Verteilungskoeffizient der Monomerradikale zwischen Latex- und Wasserphase
M	$[-]$	Zahl der Reaktionsmöglichkeiten
M	$[mol \cdot l^{-1}]$	Monomerkonzentration
M	$[g \cdot mol^{-1}]$	Molmasse
M^{sat}	$[mol \cdot l^{-1}]$	Sättigungskonzentration des Monomers
M^\bullet	$[mol \cdot l^{-1}]$	Konzentration der aus einer Monomerübertragung resultierenden Radikale
M_M	$[g \cdot mol^{-1}]$	Molmasse des Monomers
\bar{M}_n	$[g \cdot mol^{-1}]$	kumulatives Zahlenmittel der Molmasse
\bar{M}_w	$[g \cdot mol^{-1}]$	kumulatives Massenmittel der Molmasse
\bar{M}_{wd}	$[g \cdot mol^{-1}]$	differentielles Massenmittel der Molmasse
n	$[-]$	Kettenlänge
n	$[-]$	Anzahl der Meßwerte eines Versuchs
n	$[-]$	Geleffektparameter bei Panke

n	[-]	Radikalzahl in einem Latexteilchen
\bar{n}	[-]	mittlere Radikalzahl pro Latexteilchen
n_{\max}	[-]	maximale Radikalzahl pro Latexteilchen
n_S	[mol]	Stoffmenge der Spezies S
N	[-]	Latexteilchenzahl
N_A	[mol ⁻¹]	Avogadro-Konstante
N_C	[l ⁻¹]	Latexteilchenkonzentration in der Wasserphase
N_n	[-]	Anzahl der Latexteilchen mit n Radikalen
O^\bullet	[mol·l ⁻¹]	Konzentration der Oligomerradikale
P	[-]	Kettenlänge
P	[mol·l ⁻¹]	Konzentration der toten Polymere
P_n	[-]	Radikalaustrittswahrscheinlichkeit für ein Latexteilchen mit n Radikalen
$P(t)$	[s ⁻¹]	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
$P(x)$	[-]	Wahrscheinlichkeitsfunktion
$P(\tau, \mu)$	[s ⁻¹]	Reaktionswahrscheinlichkeitsdichtefunktion
\bar{P}_n	[-]	kumulatives Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
\bar{P}_w	[-]	kumulatives Massenmittel des Polymerisationsgrades
PD	[-]	Polydispersität
q	[s ⁻¹]	Parameter bei Brooks und Li
\dot{Q}	[J·s ⁻¹]	Wärmestrom
r	[m]	Radius
r	[-]	Zufallszahl
r_b	[m]	Abstand, von dem an die Radikalkonzentration der in der Bulk-Phase gleicht
r_m	[m]	maximaler Abstand zweier Radikale für eine Abbruchreaktion ohne Diffusionshemmung
\dot{r}_m	[m]	maximaler Abstand von Radikal und Monomer für eine Wachstumsreaktion ohne Diffusionshemmung
r_O	[m]	Radius eines Oligomerradikals
r_P	[mol·s ⁻¹]	Polymerisationsgeschwindigkeit
r_{PT}	[m]	Radius eines Primärpartikels
r_R, R_R	[mol ^x ·l ^y ·s ⁻¹]	Geschwindigkeit der Reaktion R; x, y = 0, 1
r_{12}	[m]	Zentrum-zu-Zentrum-Distanz zwischen Molekül 1 und Molekül 2
R	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	allgemeine Gaskonstante
R^\bullet	[mol·l ⁻¹]	Konzentration der Polymerradikale
RB	[-]	relative Breite der Teilchengrößenverteilung
R_w^\bullet	[mol·l ⁻¹]	Radikalkonzentration in der Wasserphase
R_μ	[-]	μ -te Reaktion
S	[g]	Gesamtmasse des Emulgators
S_i	[-]	i-te molekulare Spezies
S_μ	[s ⁻¹]	Summenwahrscheinlichkeitsintervallgrenze
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur

T^*	[mol·l ⁻¹]	gesamte Radikalkonzentration
T_g	[K]	Glastemperatur
v_S	[mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Spezies S
v_{12}	[m·s ⁻¹]	Relativgeschwindigkeit von Molekül 1 bezüglich Molekül 2
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ ·s ⁻¹]	Volumenstrom
V_f	[$\underline{\text{V}}$]	freies Volumen
V_h	[m ³]	hydrodynamisches Volumen
V_p^*	[\cdot]	Modellparameter bei Panke
V_t^*	[\cdot]	Geleffektparameter bei Panke
V_B	[m ³]	Volumen des Bilanzraums
V_L	[m ³]	Summe der Volumina aller Latexteilchen
V_M	[m ³ ·mol ⁻¹]	Molvolumen des Monomers
V_R	[m ³]	Reaktionsvolumen
V_W	[m ³]	Volumen der Wasserphase
δV_{Koll}	[m ³]	Kollisionsvolumen
w	[\cdot]	Massenbruch
w	[m]	Durchmesser des Trennkanals bei der Fluß-Feldfluß-Faktionierung
W	[\cdot]	Stabilitätsfaktor für die Wechselwirkung eines Partikelpaars
x	[\cdot]	Umsatz
x_c	[\cdot]	Umsatz zu Beginn des Intervalls III
X_i	[\cdot]	Molekülzahl der Spezies S _i
$X_i^{(k)}$	[\cdot]	k-tes Moment der Wahrscheinlichkeitsfunktion P(x)
X_n	[\cdot]	Anteil an Latexteilchen mit n Radikalen
Y	[mol·l ⁻¹]	Konzentration des Kettenüberträgers
z	[\cdot]	kritische Länge der Oligomerradikale in der Wasserphase
Z_S	[\cdot]	Molekülzahl der Spezies S
α	[K ⁻¹]	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	[\cdot]	Reaktionswahrscheinlichkeit eines desorbierten Monomerradikals in der Wasserphase
γ	[\cdot]	Fate-Parameter
γ	[J·m ⁻²]	Oberflächenspannung
Δ_i	[\cdot]	quadratischer Mittelwert der Fluktuationen
ϵ	[\cdot]	Volumenexpansionskoeffizient
η	[kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹]	Viskosität
η_r	[\cdot]	relative Viskosität
$[\eta]$	[m ³ ·kg ⁻¹]	intrinsische Viskosität
θ_p	[s]	Glaseffektparameter bei Chiu et al.
θ_t	[s]	Geleffektparameter bei Chiu et al.
λ_i	[mol·l ⁻¹]	i-tes Moment der Kettenlängenverteilung der Radikale
$\lambda_{E,i}$	[mol]	volumenunabhängiges i-tes Moment der Kettenlängenverteilung der Radikale
μ	[\cdot]	Index für die μ -te Reaktion

μ	[m ³ ·s ⁻¹]	Volumenwachstumsrate der Latexteilchen
μ_i	[mol·l ⁻¹]	i-tes Moment der Kettenlängenverteilung der toten Polymere
$\mu_{E,i}$	[mol]	volumenunabhängiges i-tes Moment der Kettenlängenverteilung der toten Polymere
ρ	[kg·m ⁻³]	Dichte
σ	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient für den Radikaleintritt
σ_{eff}	[s ⁻¹]	effektiver Geschwindigkeitskoeffizient für den Radikaleintritt
σ_i	[s ⁻¹]	Radikalbildungsgeschwindigkeit des Initiators
σ_{pe}	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient für den Primäreintritt
σ_{re}	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskoeffizient für den Wiedereintritt
τ	[s]	Zeitschritt
ϕ	[-]	Volumenbruch
χ	[-]	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
Ω	[s ⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit

Indizes

aq	Wasserphase	LT	Latexteilchen	theo	theoretisch
exp	experimentell	m, n	Kettenlänge	0	Anfangswert
i	Partikel der Größenklasse i	M	Monomer		
LK	Latexklasse	P	Polymer		

Abkürzungen

AIBN	Azobisisobutyronitril
BPO	Dibenzoylperoxid
DC	Scheibenzyentrifuge
Fluß-FFF	Fluß-Feldfluß-Fraktionierung
GPC	Gelpermationschromatographie
MA-80	Aerosol MA-80
MMA	Methylmethacrylat
THF	Tetrahydrofuran

11. Literaturverzeichnis

- 1 M. Frenklach, *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 237 (1985)
- 2 L. A. Farrow, D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinetics*, **6**, 787 (1974)
- 3 P. Deuflhard, M. Wulkow, *Impact Comput. Sci. Eng.*, **1**, 269 (1989)
- 4 <http://stud2.tuwien.ac.at/~e9527412/index.html>
- 5 A. F. Carley, P. H. Morgan, *Computational Methods in the Chemical Sciences*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England (1989) ISBN 0-85312-746-8
- 6 N. Metropolis, S. M. Ulam, *J. Am. Statist. Assoc.*, **44**, 335 (1949)
- 7 R. Frühwirth, M. Regler, *Monte-Carlo-Methoden*, Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich (1983) ISBN 3-411-01657-4
- 8 D. W. Heermann, *Computer Simulation in Theoretical Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1990) ISBN 3-540-52210-7
- 9 K. Binder, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, Springer Verlag, Berlin (1988) ISBN 3-540-63265-4
- 10 H. P. Breuer, F. Petruccione, *Phys. Rev.*, **47**, 1804 (1993)
- 11 K. Stange, *Angewandte Statistik, Teil 2: Mehrdimensionale Probleme*, Springer Verlag, Berlin (1971) ISBN 3-540-05297-6, ISBN 0-387-05297-6
- 12 S. M. Ermakow, *Die Monte-Carlo-Methode und verwandte Fragen*, Oldenbourg, München, Berlin (1975) ISBN 3-486-20081-X
- 13 D. Frenkel in *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*, Ed. C. R. A. Catlow, S.C. Parker, M.P. Allen, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 83 (1990) ISBN 0-7923-0549-3
- 14 H. P. Breuer, J. Honerkamp, F. Petruccione, *Comput. Polym. Sci.*, **1**, 233 (1991)
- 15 K. F. O'Driscoll, M. E. Kuindersma, *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 469 (1994)
- 16 B. G. Manders, A. M. van Herk, A. L. German, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 325 (1995)
- 17 H. Tobita, Y. Takada, M. Nomura, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **33**, 441 (1995)
- 18 H. Tobita, *Acta Polym.*, **46**, 185 (1995)
- 19 G. Weickert, *Programmpaket PolyReac[®]*, Nesraad b. v., De Voortsmors 124, 7595 AG Weerselo, Niederlande
- 20 D. A. McQuarrie, *J. Appl. Prob.*, **4**, 413 (1967)
- 21 D. T. Gillespie, *J. Comput. Phys.*, **22**, 403 (1976)
- 22 D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.*, **81**, Nr. 25, 2340 (1977)
- 23 I. Oppenheim, K. E. Shuler, G. H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **50**, 460 (1969)
- 24 T. G. Kurtz, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2976 (1972)

- 25 J. S. Turner, *J. Phys. Chem.*, **81**, Nr. 25, 2379 (1977)
- 26 W. H. Press, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2. Auflage, Cambridge University Press, 275 (1992) ISBN 0-521-43108-5
- 27 S. K. Park, K. W. Miller, *Comm. of the ACM*, **31**, 1192 (1988)
- 28 G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 749ff (1987) ISBN 3-526-26702-6
- 29 P. E. Baillagou, D. S. Soong, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, Nr. 1, 87 (1985)
- 30 G. Z. A. Wu, L. A. Denton, R. L. Laurence, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1 (1982)
- 31 J. Shen, Y. Tian, G. Wang, M. Yang, *Makromol. Chem.*, **192**, 2669 (1991)
- 32 G. M. Burnett, G. L. Duncan, *Makromol. Chem.*, **51**, 154, 171 (1961)
- 33 H. Sawada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 305 (1963)
- 34 H. Miyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 10, 459 (1957)
- 35 S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 935 (1962)
- 36 H.-U. Moritz, *Dissertation* TU Berlin (1981)
- 37 N. Friis, A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 3321 (1973)
- 38 C. C. Lin, Y. F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3909 (1981)
- 39 A. D. Schmidt, W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, Nr. 8, 1401 (1981)
- 40 J. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 883 (1976)
- 41 B. W. Brooks, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **357**, 183 (1977)
- 42 K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **9**, 302 (1976)
- 43 D. Panke, M. Stickler, W. Wunderlich, *Makromol. Chem.*, **184**, 175 (1983)
- 44 S. T. Balke, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 905 (1973)
- 45 R. T. Ross Jr., R. L. Laurence, *AIChE Symp. Ser.*, **72**, Nr. 160, 74 (1976)
- 46 F. L. Marten, A. E. Hamielec in *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **104**, 43 (1979)
- 47 M. Stickler, D. Panke, A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2243 (1984)
- 48 T. J. Tulig, M. Tirrell, *Macromolecules*, **14**, 1501 (1981)
- 49 S. K. Soh, D. C. Sundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1299, 1315, 1331, 1345 (1982)
- 50 W. Y. Chiu, G. M. Carratt, D. S. Soong, *Macromolecules*, **16**, 348 (1983)
- 51 M. Buback, *Makromol. Chem.*, **191**, 1575 (1990)
- 52 D. Panke, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 759 (1995)
- 53 D. Panke, *Dechema Monographs*, **131**, 547 (1995)
- 54 N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1663 (1997)

- 55 E. Vivaldo-Lima, A. E. Hamielec, P. E. Wood, *Polym. React. Eng.*, **2**, 17 (1994)
- 56 N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp, J. Schweer, *Dechema Monographs*, **131**, 557 (1995)
- 57 A. M. North, *The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids*, Wiley, New York (1964)
- 58 H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 424, (1960)
- 59 D. Achilias, C. Kiparissides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1303 (1988)
- 60 J. S. Vrentas, J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 403, 417 (1977)
- 61 D. S. Achilias, C. Kiparissides, *Macromolecules*, **25**, 3739 (1992)
- 62 S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1339 (1959)
- 63 F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publishers, New York (1962) ISBN 0470116641
- 64 F. L. Marten, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 489 (1982)
- 65 M. A. Villalobos, A. E. Hamielec, P. E. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 629 (1991)
- 66 F. N. Kelley, F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1962)
- 67 M. L. Michelsen, *AICHE Journal*, **22**, Nr. 3, 594 (1976)
- 68 U. Hoffmann, H. Hofmann, *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, Weinheim, 127 (1971) ISBN 3-527-25340-8
- 69 M. Wulkow, *Predici™ Simulationspaket für Polyreaktionen*, CiT GmbH, Oldenburger Str. 200, 26180 Rastede, Deutschland
- 70 U. Budde, M. Wulkow, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, Nr. 2, 497 (1991)
- 71 J. Lu, H. Zhang, Y. Yang, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **2**, 747 (1993)
- 72 J. He, H. Zhang, Y. Yang, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 811 (1995)
- 73 *Polymer Handbook*, Third Edition, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Wiley, New York (1989) ISBN 0-471-81244-7
- 74 M. Luther, C. Hueck (I.G. Farbenindustrie A.G.), U. S. Pat. 1,864,078 (1932)
- 75 H. Fikentscher, *Angew. Chem.*, **51**, 433 (1938)
- 76 W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **13**, 381 (1945)
- 77 W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948)
- 78 W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947)
- 79 C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968)
- 80 R. M. Fitch, C. H. Tsai in *Polymer Colloids*, Ed. R. M. Fitch, Plenum Press, New York, 73 (1971) ISBN 0306305364
- 81 J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 536 (1976)
- 82 P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **17**, 2520 (1984)

- 83 P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **20**, 2922 (1987)
- 84 J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 503 (1973)
- 85 J. Ugelstad, F. K. Hansen, S. Lange, *Makromol. Chem.*, **175**, 507 (1974)
- 86 E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **24**, 3499 (1986)
- 87 S. Fu, Y. Qian, F. Bai, T. Yu, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **63**, 117 (1992)
- 88 J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Bradford, T. Alfrey Jr., *J. Polym. Sci.*, **30**, 225 (1956)
- 89 M. Morton, S. Kaizerman, M. W. Altier, *J. Colloid Sci.*, **9**, 300 (1954)
- 90 P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953) ISBN 0-8014-0134-8
- 91 C. A. Johnson, *Surf. Sci.*, **3**, 429 (1965)
- 92 W.-D. Hergeth, H.-J. Bittrich, F. Eichhorn, S. Schlenker, K. Schmutzler, U.-J. Steinau, *Polymer*, **60**, 1913 (1989)
- 93 M. R. Grancio, D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617 (1970)
- 94 P. Keusch, D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 143 (1973)
- 95 J. W. Vanderhoff in *Characterization of Metal and Polymer Surfaces*, Ed. L. H. Lee, Academic Press, New York, 365 (1977) ISBN 0124421016
- 96 M. F. Mills, R. G. Gilbert, D. H. Napper, A. R. Rennie, R. H. Ottewill, *Macromolecules*, **26**, 3553 (1993)
- 97 C. A. Croxton, M. F. Mills, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *Macromolecules*, **26**, 3563 (1993)
- 98 S.-A. Chen, S.-T. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 443 (1990)
- 99 M. E. Adams, G. T. Russell, B. S. Casey, R. G. Gilbert, D. H. Napper, D. F. Sangster, *Macromolecules*, **23**, 4624 (1990)
- 100 I. A. Penboss, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2247 (1986)
- 101 B. C. Y. Whang, D. H. Napper, M. J. Ballard, R. G. Gilbert, G. Lichti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1117 (1982)
- 102 L. F. Halnan, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 2851 (1984)
- 103 W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **24**, 314 (1957)
- 104 J. T. O'Toole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1291 (1965)
- 105 M. J. Ballard, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 533 (1981)

- 106 G. Weickert, *Modellierung von Polymerisationsreaktoren*, Springer Verlag, Berlin, (1996) ISBN 3-540-61570-9
- 107 B. W. Brooks, B. G. Li, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2397 (1993)
- 108 D. T. Birtwistle, D. C. Blackley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 413 (1981)
- 109 G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1957 (1977)
- 110 B. Li, B. W. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1811 (1993)
- 111 J. L. Gardon, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 643, 2853 (1968)
- 112 R. M. Fitch, L. B. Shih, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **65**, 1 (1975)
- 113 V. I. Yeliseyeva in *Emulsion Polymerization*, Ed. I. Piirma, Academic Press, New York, 247 (1982) ISBN 0125564201
- 114 M. E. Adams, M. Trau, R. G. Gilbert, D. H. Napper, D. F. Sangster, *Aust. J. Chem.*, **41**, 1799 (1988)
- 115 I. A. Penboss, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1257 (1983)
- 116 R. H. Ottewill in *Emulsion Polymerization*, Ed. I. Piirma, Academic Press, New York, 1 (1982) ISBN 0125564201
- 117 I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **24**, 1629 (1991)
- 118 R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York, 92 (1995) ISBN 0-12-283060-1
- 119 I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Makromol. Chem.*, **193**, 303 (1992)
- 120 B. S. Casey, B. R. Morrison, I. A. Maxwell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **32**, 605, 631 (1994)
- 121 J. U. Kim, H. H. Lee, *Macromolecules*, **27**, 3337 (1994)
- 122 N. Friis, M. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2311 (1973)
- 123 M. Nomura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, S. Nagata, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **4**, 160 (1971)
- 124 M. Nomura in *Emulsion Polymerization*, Ed. I. Piirma, Academic Press, New York, 191 (1982) ISBN 0125564201
- 125 J. M. Asua, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **27**, 3903 (1989)
- 126 J. U. Kim, H. H. Lee, *Polymer*, **37**, Nr. 10, 1941 (1996)
- 127 S. Katz, R. Shinnar, G. M. Saidel, *Adv. Chem. Ser.*, **91**, 145 (1969)
- 128 K. W. Min, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 89 (1978)

- 129 G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1297 (1980)
- 130 B. K. Dietrich, *Org. Coat. Plast. Chem.*, **58**, 595 (1988)
- 131 R. Bachmann, U. Pallaske, A. Schmidt, H. G. Müller, *Dechema Monographs*, **131**, 65 (1995)
- 132 R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York, 208 (1995) ISBN 0-12-283060-1
- 133 T. Stockhausen, J. Prüß, H.-U. Moritz, *Dechema Monographs*, **127**, 341 (1992)
- 134 T. Stockhausen, *Dissertation*, Uni-GH Paderborn (1995)
- 135 E. A. Collins in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. P. A. Lovell und M. S. El-Aasser, Wiley, New York, 385 (1997) ISBN 0471967467
- 136 J. C. Giddings, *J. Chem. Phys.*, **49**, 81 (1968)
- 137 J. C. Giddings, *Sci.*, **260**, 1456 (1993)
- 138 K. D. Caldwell, *Anal. Chem.*, **60**, 959 (1988)
- 139 M. Wintermantel, M. Schmidt, A. Becker, R. Dorn, A. Kühn, R. Löscher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **40**, 331 (1992)
- 140 A. A. Abushita, *Dissertation*, Uni-GH Paderborn (1995)
- 141 *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, Teil 5, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 300 (1987) ISBN 3-527-26206-7
- 142 L. F. Halnan, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 2851 (1984)
- 143 W. H. Lane, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 295 (1946)
- 144 J. M. Asua, J. C. de la Cal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1869 (1991)