

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. Physikalische 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