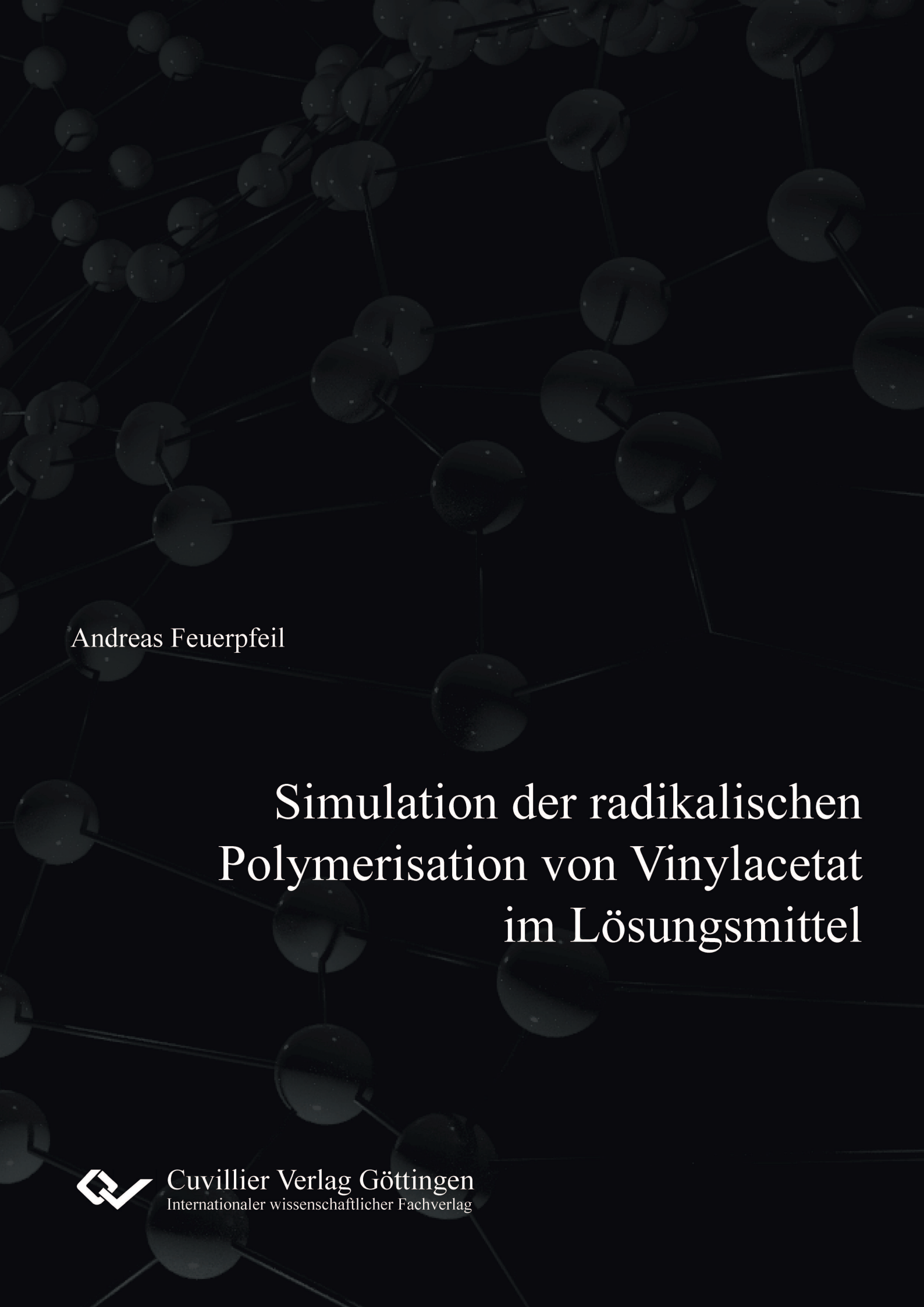


The background of the cover is a dark, monochromatic illustration of a molecular network. It consists of numerous dark grey spheres, representing atoms, connected by thin, light grey lines representing chemical bonds. The network is dense and interconnected, with some spheres having multiple bonds, creating a complex, web-like structure that fills the entire page.

Andreas Feuerpfeil

Simulation der radikalischen Polymerisation von Vinylacetat im Lösungsmittel



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Simulation der radikalischen Polymerisation von Vinylacetat im Lösungsmittel

Simulation der radikalischen Polymerisation von Vinylacetat im Lösungsmittel

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Andreas Feuerpfeil

aus Goslar

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

6.5.2025

Impressum

Titel des Werkes: Simulation der radikalischen Polymerisation von Vinylacetat im Lösungsmittel

Autor: Andreas Feuerpfeil

Cuvillier Verlag GmbH

Nonnenstieg 8

37075 Göttingen

Telefon: 0049-551-547240

Webseite: www.cuvillier.de **E-Mail:** info@cuvillier.de

Bibliografische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

1. Auflage, Göttingen. 2026

Zugl.: Technische Universität Clausthal, Diss., 2026

Dekan: Prof. Dr. René Wilhelm

Vorsitzende der Promotionskommission: Prof. Dr. Ursula E.A. Fittschen

Betreuerin: Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2025

© Cuvillier Verlag GmbH, Göttingen

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0

International Lizenz (CC BY 4.0). <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Sie können das Material frei weiterverbreiten und bearbeiten, auch für kommerzielle Zwecke, sofern Sie die Quelle ordnungsgemäß angeben. Sie müssen außerdem einen Link zur Lizenz angeben und auf Änderungen hinweisen. Alle Rechte an Inhalten, die nicht unter diese Lizenz fallen, bleiben vorbehalten.

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-68952-436-4

eISBN 978-3-68952-437-1

ORCID 0009-0004-8793-4232

Danksagung

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die mir bei dem Einstieg und der weitergehende Professionalisierung geholfen haben und somit diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Prof. Dr. BEUERMANN für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das Institut für Technische Chemie und die TU Clausthal. Ebenso aber auch für die fachlichen Diskussionen und für die Möglichkeit und Hilfe bei der Präsentation meiner Arbeitsergebnisse im nationalen und internationalen Rahmen. Von sehr großem Wert war mir auch die Freiheit ungewöhnliche Wege zu gehen, die mir gegeben wurde.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. BUSCH für die Übernahme des Korreferats bedanken. Für die Bewertung der Arbeit an diesem Thema und der physikalischen Hintergründe kann ich mir keinen besseren Korreferenten vorstellen.

Ein weiterer besonderer Dank ist an Dr. DRACHE gerichtet. Ich danke für die große Hilfe beim Wiedereinstieg im Bereich des Programmierens durch Fachgespräche und das Bereitstellen der Programm- und Datenstruktur. Diese „Schnittstelle“ hat die virtuelle Hydrolyse der *in silicio* Polymere ermöglicht. Die Erzeugung dieser Polymere durch das entwickelte kinetische Modell gelang nur durch die Implementierung des kettenlängen- und feststoffabhängigen Terminierungsmodells. Auch die Verifizierung durch den Vergleich mit experimentellen Daten war nur durch das Semi-Batch-Plugin machbar.

Große Dankbarkeit für die Finanzierung des Projekts möchte ich der WACKER Chemie AG aussprechen. Nicht nur die Finanzierung hat diese Arbeit ermöglicht, sondern auch die Bereitstellung der experimentellen Parameter und der experimentellen Daten, die sich daraus entwickelten und die Grundlage aller Simulationen darstellen. Dabei ist vor allem Dr. MELCHIN und Dr. FERNANDO-RODRIGUEZ hervorzuheben, deren Expertise und Feedback die Qualität dieser Arbeit verbessert haben. Dabei bedanke ich mich besonders für die überaus gute Vorbereitung und Aufarbeitung der Experimente. Die Möglichkeit Einfluss auf Zusatzexperimente zu nehmen und die Annahme auch von unkonventionellen Ideen haben den Raum geschaffen, die Arbeit nach eigenen Vorstellungen zu erstellen.

Ebenso möchte ich auch meinen Kommilitonen und dem Laborpersonal für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis danken. Durch die Hilfe und Anregungen, war die Präsentation meiner Arbeit stets erfolgreich. Die Fachkompetenz von Frau HEINZ war maßgeblich dafür, dass auch schwierige Messungen oder Trennungsgänge zu einem Erfolg geführt haben. Auch

bei meinen Praktikanten möchte ich mich an dieser Stelle bedanken, deren Arbeitsergebnisse und Blickwinkel das Verständnis der Polymerisationskinetik des Vinylacetats verbessert haben.

Inhaltsverzeichnis

0 1. Einleitung und Ziele	11
0 2. Stand der Wissenschaft.....	15
0 2.1 Freie radikalische Polymerisation	15
Allgemein	15
Initiierung	15
Kettenwachstum	15
Transfer	16
Terminierung.....	18
0 2.2 Diffusion	20
0 2.3 Kinetische Monte Carlo Simulation	21
0 3. Experimenteller Teil.....	27
0 3.1 Materialien.....	27
0 3.2 Polymerisationsapparatur.....	27
0 3.3 Polymerisationsexperimente	28
0 3.4 Hydrolyse- und Reacetylierungsexperimente	31
Teilverseifung	32
Vollverseifung.....	32
Reacetylierung.....	32
0 3.5 Charakterisierungsmethoden	33
Gaschromatographie.....	33
Größenausschlusschromatographie	33
Gravimetrie	34
Bestimmung der Verseifungszahl eines pVAs mittels Titration	34
HPLC	35
I Simulationsteil I – kinetische Monte Carlo Simulation	37

Simulationsplattform	37
kMC-Simulator.....	37
I 1. Kinetisches Modell.....	37
I 1.1 Behandlung der Terminierungskinetik	44
Der Einfluss des Polymerfeststoffgehalts	44
Automatisierte Parametrisierung des k_t -Modells	53
I 1.2 Simulationen	57
I 2 Simulationsergebnisse	59
I 3 Fazit Teil I	67
II Simulationsteil II – Hydrolytationssimulationen	69
II 1 Einleitung und Grundlagen des 2. Simulationsteils	69
II 2 Modellbeschreibung mit Nachbarschaftseffekten	77
II 3 Modellentwicklung: Annahmen und abstrakte Vereinfachungen	81
II 4 Grundmodell auf Basis der Diffusionsgesetze	87
II 4.1 Mathematische Hintergründe	87
II 4.2 Gleichungsumstellungen durch Ersatzfunktionen	102
II 4.3 Programmablauf.....	108
II 5 Simulationsergebnisse	119
II 5.1 Makroskopische Analyse.....	119
II 5.2 Modellerweiterung I: dynamischer Diffusionskoeffizient	136
II 5.3 Modellerweiterung II: Vorhydrolyse.....	139
II 5.4 Modellerweiterung III: Sphäroide.....	142
II 5.5 Analyse der Mikrostruktur.....	148
II 6 Fazit	163
Literatur	165
Anhang	175
Formelzeichen und Abkürzungen	175
Simulationsteil I	181

Physikalische Eigenschaften der Einsatzstoffe und des Produkts	181
Experimentelle Temperaturprofile der verschiedenen Experimente.....	182
Molmassenverteilungen	183
Simulationsteil II	184
Molmassenverteilungen: Polymerisation → Verseifung → Reacetylierung	184
Hydrolysegradverteilungen Versuche #b - #e	190
Bedienungsanleitung Verseifungsprogramm	194

0|1. Einleitung und Ziele

Polyvinylacetat (pVAc) ist ein wichtiges Polymer für die Industrie und das alltägliche Leben. Es ist ein verzweigtes thermoplastisches Polymer aus der Gruppe der Polyvinylester, das mittels radikalischer Polymerisation von Vinylacetat (VAc) hergestellt wird. Mit seinen adhäsiven Eigenschaften eignet sich das Produkt als Klebstoff und als Bindemittel in Anstrichen und Lacken,¹ aber auch als Granulat oder Folienmaterial. Durch die Unbedenklichkeit wird der Kunststoff auch als Bestandteil von Kaugummimassen,¹ oder als Beschichtung von Käse- oder Wurstwaren eingesetzt. Die wasserabweisende Wirkung gibt Anwendungsgebiete in der Papierbeschichtung oder der Textilimprägnierung (Copolymerisat). Außerdem findet das Polymer Anwendungen in der Putz- und Betonmodifizierung. Von großer technischer Bedeutung sind ebenso viele Co- und Terpolymere.¹

Weiterhin dient pVAc als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Polyvinylalkohol (pVOH),^{2,3} welches in der Industrie als Schutzkolloid bei Suspensions- und Emulsionspolymerisationen⁴ weit verbreitete Verwendung findet.¹ pVOH ist in industriell bedeutenden Polymerisationsgraden nur über die Hydrolyse von pVAc erreichbar, wobei die Verzweigungsdichte aufgrund von hydrolysierbaren Verzweigungsstellen abnimmt. Dabei steigt die Wasserlöslichkeit mit dem Hydrolysegrad. Mit einem Hydrolysegrad von 88% gilt das Polymer als vollständig wasserlöslich.¹ Obwohl sich die Substituenten unterscheiden, haben pVOH und pVAc ähnliche Anwendungsgebiete, wie als Klebstoff oder als Leimungsmittel in der Papierherstellung. Vor allem seine wasserlöslichen Eigenschaften sind von großem Interesse für das alltägliche Leben, insbesondere, weil es in seiner vollständig wasserlöslichen Form biodegenerativ ist.^{1,5} Da sich pVOH ebenso wie pVAc für die Herstellung von Folien eignet, werden solche Folien für die Ummantelung von Geschirrmittel-Tabs, Waschmittel-Pods oder auch als Kunstdärme für Wurstwaren verwendet, um nur einige Anwendungen zu nennen.

Im Allgemeinen werden die Eigenschaften von Polymeren durch die spezifischen Polymerisationsbedingungen, wie Temperatur, Initiatorotyp oder Polymerisationsverfahren, geprägt. Sie beeinflussen nicht nur die endgültige Molekulargewichtsverteilung und dadurch die mechanischen Eigenschaften,⁶ sondern auch die mikrostrukturellen Merkmale (z. B. Verzweigungsdichte, Monomerverteilung usw.), die wiederum eine Schlüsselrolle für die resultierenden Polymereigenschaften spielen.^{6–10} Die Variation von Prozess- und

Rezepturparametern ermöglicht die Entwicklung maßgeschneiderter Produkte und macht die Polymertechnologie damit äußerst wichtig und wertvoll für die Gesellschaft.

Um Polymere mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, ist genaueste Kenntnis aller Vorgänge während der Synthese erforderlich.^{11–14} Spezielle Techniken, wie angepasste Setups bei der Puls laserinitiierten Polymerisation (PLP), zum Beispiel in Kombination mit der Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC)¹⁵ oder in Kombination mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (SP-PLP-EPR),^{16,17} ermöglichen die Bestimmung einzelner kinetischer Koeffizienten, wie den Wachstums- oder den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten. Darüber hinaus haben die enormen Fortschritte bei der Entwicklung von Simulationsmethoden in den letzten Jahren wesentlich zu einem besseren Verständnis des detaillierten Reaktionsmechanismus beigetragen, zum Beispiel wird durch den Vergleich von experimentellen und simulierten Daten ein besseres Verständnis der Backbiting-Reaktion bei Acrylatpolymerisationen erreicht.^{6,8,18–31} Insbesondere *in-silico*-Monte-Carlo-Methoden^{6,8,9,12,18–24,27,28,30–33} (kMC) ermöglichen die Vorhersage der Mikrostruktur eines Ensembles von isolierten Polymerketten.³⁴

Die kMC-Simulationen beruhen auf dem GILLESPIE-Algorithmus,^{35,36} bei dem Reaktionswahrscheinlichkeiten mithilfe von kinetischen Koeffizienten und der Konzentration der Reaktanden berechnet werden.

Die kMC-Methoden gehören in den Bereich der stochastischen Methoden, die gewöhnlich mehr Rechenzeit benötigen als die deterministischen Methoden, bei denen Differentialgleichungen verwendet werden, um die Konzentrationsverläufe und die Molmassenverteilungen zu berechnen. Allerdings ist die Detailtiefe der Ergebnisse von kMC-Simulationen um ein Vielfaches höher. Nur mit solchen Techniken ist die Abbildung von individuellen Mikrostrukturen möglich. Um die Rechenzeit zu verkürzen wurden einige Techniken entwickelt.^{37–39}

kMC-Simulationen lieferten bereits Hilfe bei der Aufklärung bestimmter Problemstellungen in der chemischen Technik.^{6,37,40–42} Im Hinblick auf Polymerisationsprozesse wurden zum Beispiel Massen-,^{18,23,43} Lösungs-^{12,18,39} oder Emulsions^{44–46} Polymerisationen, sowie Copolymerisationen²¹ untersucht.

Diese Arbeit ist unterteilt in zwei Teile. Im ersten Teil wird die Entwicklung eines kinetischen Modells gezeigt, mit dem die Simulation der freien radikalischen Lösungsmittelpolymerisation von VAc unter industriell relevanten Bedingungen möglich ist. Insbesondere die Semi-Batch-

Reaktionsführung resultiert in speziellen Anforderungen an die Prozessmodellierung. Da die Herstellung von pVAc in einer Semi-Batch-Fahrweise unter Rückflussbedingungen durchgeführt wird, sind kontinuierliche Korrekturen des Volumens, der Molekülanzahl und der Temperatur erforderlich.

Eine weitere Fragestellung ergibt sich durch den hohen Feststoffgehalt, der sich über den Reaktionszeitraum entwickelt. Es ist bekannt, dass die Terminierung eine diffusionskontrollierte Reaktion ist. Dementsprechend hat die Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf die Terminierungsreaktion. Zudem ist die Terminierung von der Kettenlänge der Radikale abhängig.¹⁶ In einer bereits veröffentlichten Studie wurde ein neues Modell entwickelt, welches die Feststoffabhängigkeit der Reaktion beschreibt.⁴⁷ Dieses wurde von einem umsatzabhängigen Modell für die Styrolpolymerisation adaptiert.⁴⁸ Die für Batch-Polymerisation etablierte Beschreibung der Kettenlängen- und Umsatzabhängigkeit wurde für die Semi-Batch-Betriebsweise in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt überprüft.

Durch den Vergleich der simulierten mit den experimentellen Daten wurde das Modell parametrisiert. Für die Validierung stehen umfangreiche experimentelle Daten des Industriepartners WACKER Chemie AG zur Verfügung. Das Ziel ist es, ein allgemeingültiges robustes Modell zu entwickeln, welches alle Experimente gut beschreiben kann.

In dem zweiten Teil der Arbeit wird die Hydrolyse von pVAc betrachtet. Hierbei werden die virtuellen Polymermoleküle, die aus der Polymerisationssimulation *in silicio* entstanden sind, virtuell hydrolysiert. Dazu wird ein neues Modell entwickelt, welches sowohl die experimentellen Ergebnisse des Industriepartners als auch Literaturdaten beschreiben kann. Aus den Ergebnissen der Hydrolyse soll die Dichte der hydrolysierbaren Verzweigungspunkte abgeleitet werden, um das kinetische Modell aus dem ersten Teil der Arbeit weiter zu validieren. Außerdem sollen Analysemethoden entwickelt werden, durch die die Mikrostruktur der Polymere individuell oder gemittelt aufgeklärt werden kann.

Somit ergibt sich aus beiden Teilen der Arbeit die zusammengefasste Aufgabenstellung der Modellierung der Polymerisation von VAc mit anschließender Hydrolyse, Analyse und Mikrostrukturaufklärung.

0|2. Stand der Wissenschaft

0|2.1 Freie radikalische Polymerisation

Allgemein

Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist eine wichtige Polymerisationstechnik für die Industrie und umfasst vier grundlegende Stufen: die Initiierung, der Kettenwachstum, die Terminierung und der Transfer.

Initiierung

Die Initiierung verläuft in zwei Schritten: der Initiatorzerfall und der Kettenstart. Der Initiatorzerfall kann thermisch, chemisch oder photochemisch erfolgen. Thermische Initiatoren zerfallen mit dem Koeffizient k_d in zwei Radikale. Durch beide entstandenen Radikale kann (im Normalfall) ein Kettenstart erfolgen. Der Kettenstart ist ein Angriff des Initiatorfragmentradikals auf die π -Bindung eines Monomers, mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_i , wodurch das Monomer an das Initiatorfragmentradikal addiert wird. Die Radikalfunktionalität verbleibt im neu gebildeten Molekül meist an der Kopfseite des vormaligen Polymers, wo das ungepaarte Elektron besser stabilisiert wird. Die so gebildeten sekundären propagierenden Radikale (SPR) können die folgenden Reaktionen durchführen.

Kettenwachstum

Der Kettenwachstum ist eine Addition eines Monomers an das SPR. Mechanistisch ist die Reaktion identisch mit dem Kettenstart, wobei nur das angreifende Radikal ausgetauscht wurde. Die Radikalfunktionalität bleibt demnach vorhanden, sodass weitere Additionsschritte mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p ausgeführt werden können. Auf diese Weise entstehen lange Ketten, bis es zu einer Terminierung kommt, oder die Monomerkonzentration abgebaut ist. Das durch OLAJ et al. entwickelte Prinzip der Puls laser initiierten Polymerisation in Kombination der Größenausschlusschromatographie PLP-SEC lieferte eine Technik, um k_p -Werte der meisten Polymere sicher zu bestimmen.^{15,49}

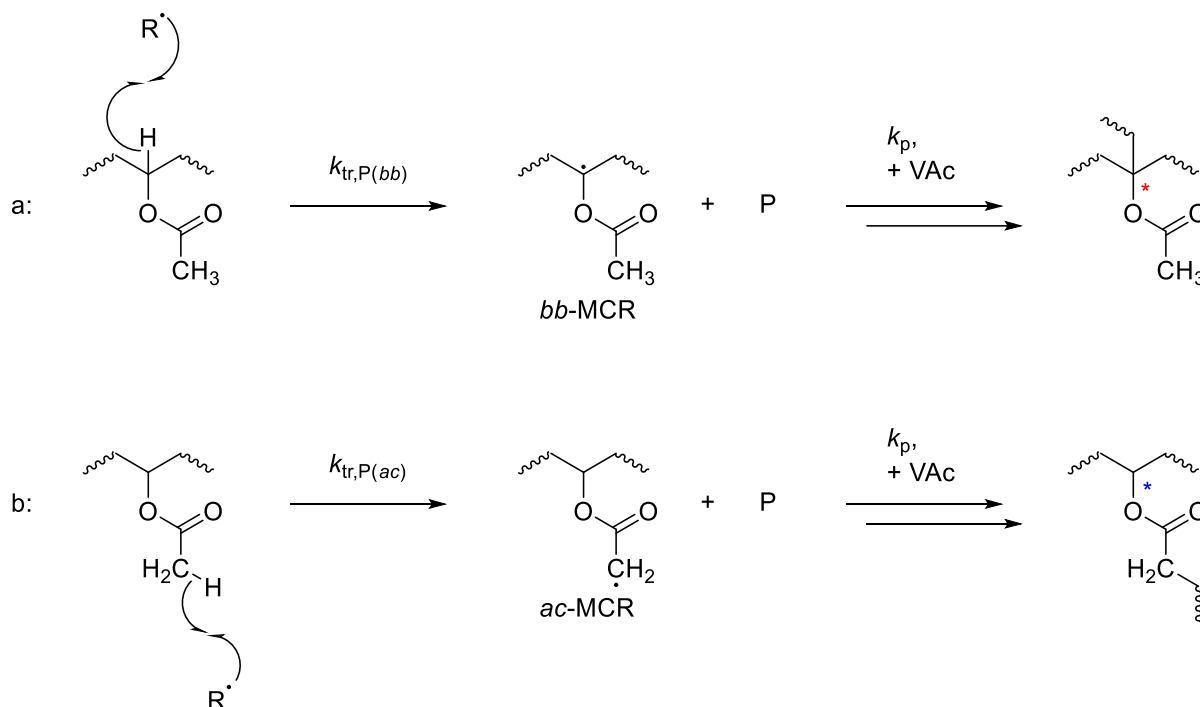
Ein Sonderfall des Kettenwachstums bei der Polymerisation von VAc ist der Einbau eines Makromonomers, welches durch den Transfer zum Monomer entsteht (siehe *Transfer*). Solche

Makromonomere sind Polymere mit noch intakten und dadurch reaktiven Doppelbindungen.^{50–53} Beide Formen der Kettenfortpflanzung sind mechanistisch identisch und unterscheiden sich nur in der Größe der Seitengruppe.⁵³

Transfer

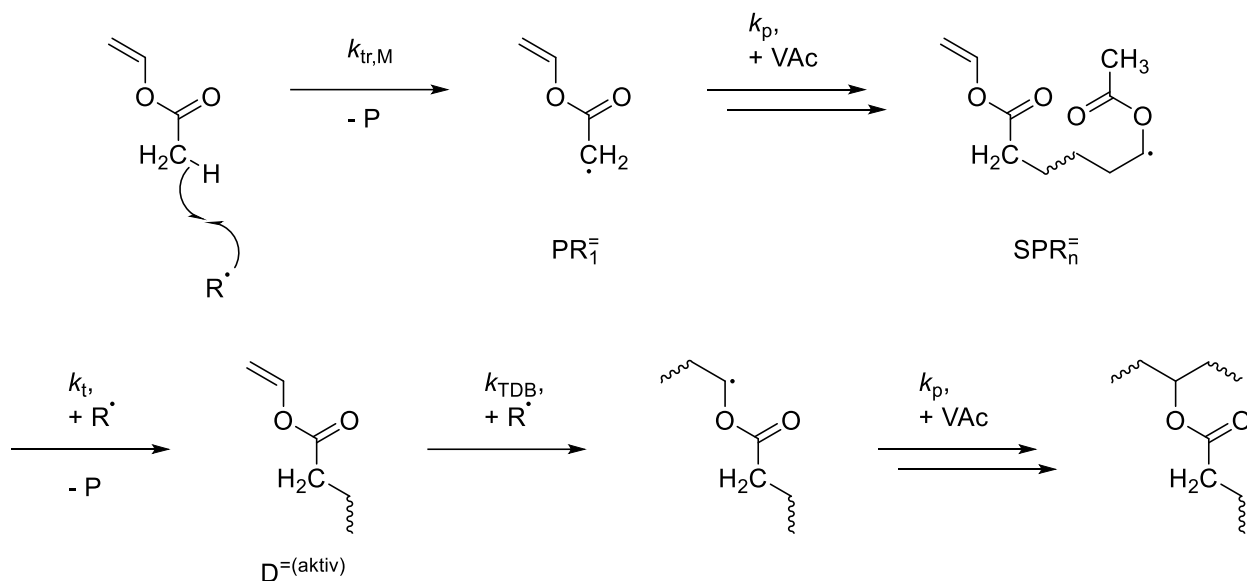
Durch den Transfer wird eine Radikalfunktionalität auf ein anderes Molekül oder Atom, häufig durch eine Wasserstoffabstraktion, übertragen. Da das Kettenwachstum eine Radikalfunktionalität voraussetzt, ist der Transfer eine Form der Terminierung, wobei die Radikalbilanz nicht beeinflusst wird. Für die FRP relevant sind der Transfer zum Polymer mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,P}$, der Transfer zum Monomer mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,M}$ und der Transfer zum Lösemittel mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,S}$.

Die Homopolymerisation von VAc ist mit einigen Besonderheiten verbunden. Es ist wichtig, zwischen der Übertragung der Radikalfunktionalität auf das Rückgrat (Schema 1a) oder auf die Acetatgruppe (Schema 1b) zu unterscheiden. Die Übertragung auf eine Acetatgruppe ist mechanistisch identisch, ob die besagte Gruppe an ein Polymer oder an ein Monomer gebunden ist.⁵³ Makromonomere, die durch Übertragung auf das Monomer entstanden sind, haben eine noch aktive Doppelbindung (siehe $D^{(aktiv)}$ in Schema 2). Daher können sie an eine wachsende Kette addiert werden: Eine Langkettenverzweigung LCB wird in nur einem Wachstumsschritt in das Polymer eingeführt (Schema 2).⁵⁴ Außerdem können je nach Art der Übertragungsreaktion zwei verschiedene Arten von Verzweigungspunkten entstehen: persistente oder hydrolysierbare. Findet die Transferreaktion an der Acetatgruppe statt, wird eine hydrolysierbare Verzweigungsstelle gebildet. Im Produkt ist nicht unterscheidbar, ob die Verzweigungsstelle durch einen Transfer zum Monomer oder zum Polymer entstanden ist. Die Übertragung auf die Methin- und Methylengruppen des Polymerrückgrats ist die einzige Möglichkeit zur Bildung einer persistenten Verzweigungsstelle.



Schema 1: Transfer zum Polymer (a) auf das Rückgrat führt zu einer langkettigen Verzweigung, die über eine persistente Verzweigungsstelle verbunden ist (mit einem roten Sternchen markiert), und (b) auf die Acetatgruppe führt zu einer langkettigen Verzweigung, die über eine hydrolysierbare Verzweigungsstelle verbunden ist (mit einem blauen Sternchen markiert). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Verzweigungspunkte im Detail dargestellt, die radikalische Funktionalität am Kettenende ist nicht berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, ergeben die verschiedenen Übertragungsreaktionen unterschiedliche Radikale: Die Übertragung auf das Polymerrückgrat bildet ein Mittelkettenradikal, das in Schema 1 als *bb-MCR* bezeichnet wird, während die Übertragung auf die Acetatgruppe des Polymers und des Monomers ein primäres Radikal neben einer Carbonylgruppe bildet, das in Schema 1 als *ac-MCR* bzw. in Schema 2 als $PR_1^\bullet$ bezeichnet wird. Der Einbau der Makromonomere in eine wachsende Kette wird durch den Koeffizienten k_{TDB} beschrieben. Durch die Unterscheidung der Reaktionsorte auf dem Polymer, an dem eine Übertragung stattfindet, muss auch eine Unterscheidung der Geschwindigkeitskoeffizienten stattfinden. Dabei wird der Geschwindigkeitskoeffizient für den Transfer auf das Polymerrückgrat als $k_{tr,P(bb)}$ bezeichnet und der auf die Acetatgruppe als $k_{tr,P(ac)}$.



Schema 2: Bildung von Makromonomeren ($D^{(aktiv)}$) durch Transfer zum Monomer, gefolgt von mindestens einer Wachstumsreaktionen (+ Terminierung). Der Abbau erfolgt durch die Addition des Makromonomers an eine wachsende Kette.

Die kinetischen Koeffizienten der Transferreaktionen können durch die Bestimmung der Verzweigungsdichte von Polymeren erhalten werden. Dadurch sind diese kinetischen Koeffizienten nicht direkt erreichbar, sondern in Relation zu der Wachstumsgeschwindigkeit.

Terminierung

Die Terminierung ist eine Reaktion zweiter Ordnung und findet zwischen zwei Radikalen statt. Dabei kommt es zu einem Abbau der beiden Radikalfunktionalitäten, was auf zwei Arten geschehen kann. Bei der Kombination bilden die beiden ungepaarten Elektronen eine σ -Bindung aus, wobei die beiden Ketten zu einer verbunden werden. Die Disproportionierung ist eine Wasserstoffabstraktion eines Protons, das neben einer Radikalfunktionalität lokalisiert ist. Die beiden ungepaarten Elektronen am Ende einer Kette bilden eine Doppelbindung aus, sodass die Produkte der Reaktion ein gesättigtes und ein ungesättigtes Polymer sind.

Die Terminierungsreaktion verläuft diffusionskontrolliert, wodurch der kinetische Koeffizient k_t stark von den Radikalkettenlängen und von der Viskosität abhängt.^{55,56} Als Reaktion zweiter Ordnung wird eine räumliche Nähe zwischen den Reaktionspartnern benötigt. Eine Steigerung der Viskosität der Reaktionsmischung und die Masse der SPR beeinflussen die

Bewegungsfähigkeit beider Reaktionspartner, wodurch die Häufigkeit der Kontakte abnimmt. Die Masse von Polymerketten erhöht sich mit der Kettenlänge. SMITH et al. beschrieb diese Kettenlängenabhängigkeit mithilfe des sogenannten Kompositmodells, bei dem einem Kurz- und einem Langkettenteil eine Funktion zugeordnet wurde.⁵⁷

$$k_t^{n,n} = k_t^{1,1} \cdot n^{-\alpha_s} \quad n \leq n_c \quad (1)$$

$$k_t^{n,n} = k_t^{1,1} \cdot n^{-\alpha_s + \alpha_l} \cdot n^{-\alpha_l} = k_t^0 \cdot n^{-\alpha_l} \quad n > n_c \quad (2)$$

wobei sich α_s und α_l auf kurze bzw. lange Radikale beziehen. $k_t^{1,1}$ bezieht sich auf Terminierung von Radikalen der Kettenlänge 1 und n_c ist die Kettenlänge, bei der die beiden Gleichungen (1) und (2) ineinander übergehen. Die kurzen Radikale ($n \leq n_c$) weisen eine stärkere Abnahme von $k_t^{n,n}$ auf als die längeren Radikale ($n > n_c$). Zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten für ungleiche Kettenlängen wird in dieser Arbeit Gleichung (3) angewendet.⁵⁷

$$k_t^{n,m} = \frac{1}{2} (k_t^{n,n} + k_t^{m,m}) \quad (3)$$

Durch das Kompositmodell kann die Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten gut beschrieben werden. Da die Viskosität die Diffusion (ebenso) entscheidend beeinflusst, ist eine Erweiterung für die Berücksichtigung der Umsatz- bzw. Feststoffabhängigkeit notwendig, um relevante Polymerisationsprozesse beschreiben zu können. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze erstellt. Der erste Ansatz der Beschreibung stammt von JOHNSTON-HALL et al. (J-H-Modell).⁴⁸ In diesem Modell bleibt die ursprüngliche Formulierung des Kompositmodells, wie es durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben wird, bestehen, während ein dritter Gel-Bereich, eingeführt wurde. Der Gel-Bereich ist mit derselben Funktionsart beschrieben, wie der Lang- und Kurzkettenbereich, wobei aber der Exponent α_{gel} umsatzabhängig ist. Die Kettenlänge n_{gel} für das Einsetzen des Gel-Bereichs wird mit steigendem Umsatz zu kleineren Werten verschoben. Für die VAc-Polymerisation sind die Parameter nur für 80 °C in Substanz verfügbar.

BUBACK et. al verwendeten die Einzelpuls-Pulslaser-Initiierungs-Polymerisation mit anschließender Inline-Elektronenresonanz-spektroskopie SP-PLP-EPR, um detaillierte

Informationen über die Kettenlängenabhängigkeit von k_t zu erhalten.¹⁶ Die Parameter für die VAc-Polymerisation bei einem Umsatz von $X=0$ lauten: $n_c = 20 \pm 10$; $\alpha_s = 0.57 \pm 0.05$; $\alpha_l = 0.16 \pm 0.07$, und $k_t^{1,1} = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-9.05 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$.¹⁶ Das Modell wurde für die Berücksichtigung des Viskositätsanstiegs durch den Umsatz von Monomer erweitert. In diesem Modell bleibt ebenso der ursprüngliche Ansatz bestehen, jedoch wird durch den steigenden Umsatz $k_t^{1,1}$ und α_s beeinflusst.¹⁷

Das J-H-Modell⁴⁸ ist für die freie radikalische Polymerisation mit hohen Feststoffgehalten nicht nutzbar, da das Modell ab einem bestimmten Umsatz dazu führt, dass der k_t -Wert einiger Kettenlängen ansteigt, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher wurde der Ansatz von BUBACK et al.¹⁷ adaptiert und für das VAc-MeOH-System parametrisiert. Die Vorgehensweise dieser Parametrisierung wird im Kapitel 4.1.1 umfassend erklärt.

0|2.2 Diffusion

Die theoretischen Grundlagen für alle Diffusionsprozesse sind in den FICK'schen Gesetzen durch den Diffusionsstrom j beschrieben, bei dem es sich um den Nettoteilchenstrom handelt, der die Bewegung der Teilchen in eine Richtung x und gleichzeitig in die Gegenrichtung $-x$ beschreibt. Die treibende Kraft ist dabei der Gradient des chemischen Potentials μ , welches in einfachen Fällen durch die Konzentration c ersetzt werden kann, wodurch das erste FICK'sche Gesetz erhalten wird: $j(x) = -D \frac{\partial c}{\partial x}$. Wobei D der Diffusionskoeffizient die Auslenkung der Diffusion beschreibt.

Das zweite FICK'sche Gesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration $\partial c / \partial t$ und ist durch Einsetzen des ersten FICK'schen Gesetzes gegeben durch: $\partial c / \partial t = D(\partial^2 / \partial x^2)$. Die Lösungen der FICK'schen Gesetze sind meist nur numerisch erhältlich. Analytische Lösungen beruhen im Normalfall auf statistischen Verteilungen wie der Gaußfunktion.⁵⁸ Daher wird in dieser Arbeit auf eine Standardlösung auf Grundlage der GAUß'schen Verteilungsfunktion zurückgegriffen (Gleichung 4):⁵⁹

$$c(t,x) = \alpha t^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

Dabei handelt es sich bei dem α um die Randbedingungen, die sich je nach System unterscheiden können.

0|2.3 Kinetische Monte Carlo Simulation

Kinetische Monte-Carlo-Methoden (kMC) werden verwendet um den stochastischen Ansatz (sA) eines räumlich homogenen chemischen Systems numerisch zu lösen.^{35,36} Im Gegensatz zu dem deterministischen Ansatz (dA) wird die zeitliche Entwicklung einer Reaktion mit Reaktionswahrscheinlichkeiten und darauf angewendeten Zufallszahlen bestimmt. Um bei diesen Methoden Ergebnisse zu erhalten, die gut mit den Ergebnissen aus realen Experimenten übereinstimmen ist die Statistik sehr wichtig, sodass eine Vielzahl (ab 10^8 Teilchen) an Molekülen notwendig ist, um das gesamte Reaktionssystem zu mitteln.²¹ Vor und nach einer Reaktion sind die Reaktanden in einem Zustand, der durch natürliche Zahlen beschrieben ist. Als Beispiel sei hier die Kettenfortpflanzung genannt: vor der Reaktion hat das wachsende Polymer eine konkrete Kettenlänge und die Monomerteilchenanzahl ist natürlich. Nach der Reaktion ist die Kettenlänge um genau 1 gestiegen und die Monomerteilchenanzahl ist um genau 1 gefallen. Solche Zustandsänderungen verursachen eine stufenweise Änderung des Reaktionssystems. Auch wenn die Polymerisation in realen Experimenten genauso abläuft, sind solche Stufen durch die große Anzahl an Molekülen (Größenordnung 10^{23}) nicht zu erkennen.

Ein zweiter Grund für die Notwendigkeit einer guten statistischen Mittelung ist die (geregelt) zufällige Auswahl der Reaktionen und Reaktionszeiten: es ist nicht garantiert, dass eine Reaktion genau zu dem Zeitpunkt stattfindet, an dem sie am wahrscheinlichsten ist, was bedeutet, dass bestimmte Reaktionen „zu früh“ und andere (oder die gleichen zu anderen Zeitpunkten) „zu spät“ ausgeführt werden. Da die Auswahl aber über Wahrscheinlichkeiten geregelt ist, ist die Ungenauigkeit eingegrenzt und diese Ungenauigkeiten können mit den Ungenauigkeiten anderer Moleküle gegengerechnet werden, wobei es zu einem Ausgleich kommt, der mit steigender Molekülanzahl verbessert wird.

Die Radikalkonzentration ist bei Polymerisationen für gewöhnlich deutlich geringer als die des Monomers. Wird die Teilchenzahl zu gering gewählt, kann sich das Verhältnis der

Konzentrationen unrealistisch verschieben, da z. B. ein Radikal bereits eine zu hohe Konzentration in Relation zu anderen Konzentrationen im Reaktionssystem darstellt. Dadurch würde es zu einer Verschiebung der Verhältnisse der Reaktionswahrscheinlichkeiten etc. kommen, was die Simulationsergebnisse negativ beeinflussen würde. Ein weiteres Problem könnte sich durch die Initiierung und die Terminierungsreaktion in sehr kleinen Ensembles ergeben. Bei der Initiierung zerfällt der Initiator in zwei Fragmente, die das Potential haben, eine Kette zu starten. Jedoch bedeutet das nicht, dass auch alle Initiatorfragmentradikale eine Kette initiieren. Jeder Initiator hat je nach Reaktionsbedingungen eine gewisse Initiatoreffektivität f , die ausdrückt, wie viele Ketten tatsächlich nach einer Zerfallsreaktion initiiert werden und hat somit eine direkte Auswirkung auf die Anzahl an Initiatorfragmentradikale die bei der Reaktion entstehen. Daher kann bei einer Simulation die Anzahl an SPR auch ungerade sein. Bei sehr kleinen Ensembles könnten also einzelne SPR entstehen, die nicht fähig sind zu terminieren, da kein Reaktionspartner zur Verfügung steht.

Durch die benötigte hohe Teilchenanzahl gekoppelt mit der Tatsache, dass jede Reaktion einzeln durchgeführt werden muss, ist der Zeitaufwand solcher Simulationen relativ hoch im Vergleich zum dA.³⁷ Bei dem dA werden Differenzialgleichungen aufgestellt, die miteinander gekoppelt das Gesamtreaktionssystem beschreiben sollen. Sobald die Gleichungen gelöst sind, kann der gesamte Reaktionsablauf innerhalb kürzester Zeit abgearbeitet werden, ohne dass einzelne Teilchen und somit statistische Mittelungen notwendig sind. Jedoch besteht bei der kMC-Methodik genau darin der Vorteil, dass jedes Molekül einzeln behandelt wird, denn dadurch ist es möglich jede Änderung (Reaktion) jedes einzelnen Moleküls aufzuzeichnen.³⁷ Im vorliegenden Fall der Polymerisation bedeutet das, dass jede Änderung an der Topographie jedes einzelnen Polymers mitgeschrieben werden kann, sodass die Mikrostruktur jedes individuellen Polymers nachverfolgbar ist. Die experimentelle Messung von Mikrostrukturen individueller Polymermoleküle ist praktisch nicht möglich, sodass die kMC-Methoden für das Verständnis von Polymerisationsreaktionen heutzutage eine große Rolle spielen. Der weitere Vorteil der kMC-Methoden gegenüber dem dA ist jener, dass mit dem dA z. B. Reaktionssysteme nahe chemischer Instabilitäten nicht darstellbar sind.³⁵

Für die Simulation von Polymerisationsprozessen mittels des sA ist es üblich, den GILLESPIE-Algorithmus zu verwenden. Wie oben angedeutet, ist die Idee des Algorithmus, dass jede Reaktion einzeln durchgeführt wird. Dabei wird die Stoßtheorie angenommen, was bedeutet, dass bei dem Algorithmus Teilchen und nicht Konzentrationen benötigt werden. Bei bekanntem Volumen lässt sich die diskrete Teilchenzahl einzelner Spezies aus der Konzentration dieser

berechnen. Die Teilchenanzahl, die sich aus einem Volumen eines Realexperiments ergibt, ist in einer Größenordnung (10^{23} Teilchen) die in einer Simulation mithilfe von Computern nicht handhabbar ist. Daher wird nur ein sehr kleiner Ausschnitt dieses Volumens verwendet, um die Berechnungen auf die darin enthaltenen Teilchen anzuwenden. Dieses Volumen wird als Kontrollvolumen V_{MC} bezeichnet und kann mithilfe von Gleichung (5) bestimmt werden:²¹

$$V_{MC} = \frac{n_{sx}}{N_A \sum_{i=0}^N [S_i]_0} \quad (5)$$

Dabei ist n_{sx} die Anzahl aller im Kontrollvolumen enthaltenen Teilchen, N ist die Anzahl der enthaltenen Spezies, $[S_i]$ ist die Konzentration der Spezies i und N_A ist die Avogadrozahl. In dem Kontrollvolumen ist also eine diskrete Anzahl an Teilchen vorhanden. Das Kontrollvolumen kann aufgefasst werden als eine Durchschnittsprobe des gesamten Volumens, was nur möglich ist, wenn das Volumen während der gesamten Reaktion homogen ist und eine ideale Mischung vorliegt.

Während bei dem dA die experimentellen, konzentrationsbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten k^{exp} verwendet werden, um den Reaktionsverlauf zu ermitteln, werden bei den kMC-Methoden teilchenbezogene Koeffizienten k^{MC} verwendet, um die Reaktionswahrscheinlichkeiten zu bestimmen. Die teilchenbezogenen Koeffizienten k^{MC} lassen sich aus den experimentellen k^{exp} ableiten, wobei die Reaktionsordnung und die reagierenden Teilchen die Vorgehensweise bei der Bestimmung vorgibt. Bei einer Reaktion erster Ordnung sind k^{MC} und k^{exp} gleich, während für die Berechnung der Koeffizienten der zweiten Ordnung zwei Fälle unterschieden werden müssen:²¹

$$k^{MC} = \frac{k^{exp}}{V_{MC} N_A} \quad (6.1)$$

$$k^{MC} = \frac{2 k^{exp}}{V_{MC} N_A} \quad (6.2)$$

Mit der Gleichung (6.1) wird der Koeffizient bestimmt, für den Fall, dass die Reaktanden unterschiedlicher Spezies angehören. Für den Fall, dass die Reaktanden derselben Spezies angehören wird die Gleichung (6.2) verwendet. Ein typisches Beispiel dafür ist die

Terminierungsreaktion. Dieselbe Unterscheidung findet bei der Berechnung der Reaktionsraten R statt.²¹

$$R_\nu = k_\nu^{\text{MC}} X_i X_j \quad (7.1)$$

$$R_\nu = k_\nu^{\text{MC}} X_i (X_i - 1) \quad (7.2)$$

Die Reaktionsrate der Reaktion ν wird mithilfe der Gleichungen (7.1) und (7.2) analog zu dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung berechnet. Konsequenterweise wird dabei die Teilchenanzahl X anstelle der Konzentration verwendet. Dabei entspricht X_i der Teilchenanzahl der Spezies i und X_j der Teilchenanzahl der Spezies j . Im Fall, dass die Berechnung der Reaktionsrate für Reaktion zwischen zwei gleichnamigen Teilchen stattfindet, wird die Teilchenanzahl mit dem Dekrement von sich selbst multipliziert (anstatt quadriert). Bei einer Reaktion erster Ordnung wird analog zum Geschwindigkeitsgesetz nur die Teilchenanzahl der Spezies verwendet, auf die sich die Reaktion bezieht.

Mit den Reaktionsraten lässt sich nun die Reaktionswahrscheinlichkeit p_ν der Reaktion ν ermitteln, indem die Reaktionsrate durch die Summe aller Reaktionsraten geteilt wird (Gleichung 8).²¹

$$p_\nu = \frac{R_\nu}{\sum_{\nu=1}^M R_\nu} \quad (8)$$

Nach der Berechnung aller Reaktionswahrscheinlichkeiten kann die Reaktion ausgewählt werden, die in dem gegebenen Zeitintervall ausgeführt wird (Gleichung 11). Dazu wird eine Zufallszahl r_1 benötigt. Bei der Reaktion werden gemäß der Stöchiometrie die Edukte verbraucht und die Produkte gebildet. Das Zeitintervall, bzw. der stochastische Zeitschritt τ wird ebenfalls mithilfe der Summe aller Reaktionsraten berechnet. Für die Bestimmung wird eine zweite Zufallszahl r_2 benötigt (Gleichung 10). Die Reaktionszeit ist die Summe aller stochastischen Zeitschritte (Gleichung 11). Bei der Ausführung des Algorithmus werden folgende Schritte kontinuierlich wiederholt, bis die vorgegebene Reaktionszeit erreicht ist.²¹

1. Bestimmung Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionswahrscheinlichkeiten:
Gleichungen (5 - 8)
2. Auswahl Reaktion mithilfe einer Zufallszahl r_1 .²¹

$$\sum_{\nu=1}^{\mu-1} p_{\nu} < r_1 \leq \sum_{\nu=1}^{\mu} p_{\nu} \quad (9)$$

3. Reaktionsdurchführung
4. Berechnung Zeitintervall τ mittels Zufallszahl r_2 und Aktualisierung der Gesamtzeit t .²¹

$$\tau = \frac{\ln(1/r_2)}{\sum_{\nu=1}^M R_{\nu}} \quad (10)$$

$$t = t + \tau \quad (11)$$

Die vier genannten Schritte werden als ein Monte Carlo-Schritt bezeichnet. Für die Durchführung ist die schnelle Erzeugung von sicheren (pseudo-) Zufallszahlen essentiell.²¹

0|3. Experimenteller Teil

0|3.1 Materialien

Vinylacetat (VAc, Monomer) wurde von der WACKER Chemie AG bereitgestellt. Methanol (MeOH, Lösungsmittel) wurde von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99% erworben. *Tert*-Butylperoxypivalat (*t*BBP, Initiator) wurde von United Initiators unter der Bezeichnung TBPPI-75-AL als 75%ige Lösung in Aliphaten bezogen. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet wie erhalten.

0|3.2 Polymerisationsapparatur

Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem 3-L-Glasreaktor mit Kühlmantel durchgeführt. Die Temperierung fand über einen Thermostat statt. Der Reaktor war mit einem Rückflusskühler ausgestattet, um das Entweichen des Lösemittel-Monomer-Gemisches zu verhindern, da die Polymerisation unter Umgebungsdruck durchgeführt wird. Nach Erreichen der Solltemperatur wird die Initiatorzufuhr gestartet, und die Reaktionsmischung wird bis zum Erreichen der Rückflussbedingungen erwärmt. Die Temperaturprofile (Reaktorinnentemperatur) für die Semi-Batch-Reaktionen sind in Abbildung 2 im Abschnitt 0|3.3 dargestellt. Die Dampfzusammensetzung ändert sich mit der Polymerisationszeit, wobei der Gewichtsanteil von VAc im Dampf 60% nicht überschreitet. Die Masse des verdampfenden Lösungsmittel-Monomer-Gemischs wurde durch das Auffangen des kondensierten Lösungsmittel-Monomer-Dampfs in Zeitintervallen von 10 Minuten mit anschließender Bestimmung der Gemischdichte und der -masse anhand des Versuchs #a ermittelt und beträgt weniger als 1.5% der Gesamtmasse.

0|3.3 Polymerisationsexperimente

Alle Polymerisationsexperimente wurden von der WACKER Chemie AG unter Semi-Batch- und Rückflussbedingungen durchgeführt. Die Temperatur im Reaktor variierte mit der Zusammensetzung der Reaktionsmischung und lag zwischen 57 und 67 °C. Die In-Line-Temperaturmessungen (Temperaturprofile) sind in Abbildung 2 gezeigt. Bei den Vorlagen aller Experimente wurde 260 g Methanol verwendet. Die Dosierungsstrategien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Als Beispiel ist in Abbildung 1 das Dosierungsprofil des Versuchs #a dargestellt und wird im Folgenden erklärt. Die Vorlage bestand aus 260 g MeOH und 200 g VAc. Zum Zeitpunkt $t = 0$ begann die Initiatorzugabe (Feed 1) und nach 45 Minuten die VAc-Zugabe (Feed 2). Zum Zeitpunkt $t = 250$ min waren beide Dosierungen beendet. Insgesamt wurden dem Reaktor 5.50 g einer *t*BBP-Lösung (75 Gew.-%) in Methanol und 650 g VAc zugeführt. Die blaue Linie in Abbildung 1 zeigt die konstante Zufuhr von VAc. Nach Beendigung der Monomerzugabe, ab Zeitpunkt $t = 265$ min, wurde das Reaktionsgemisch über 45 Minuten mit 300 g MeOH verdünnt (siehe rote Linie in Abbildung 1). Diese MeOH-Zufuhr wurde in allen Versuchen (#a bis #f) durchgeführt. Die schwarze Linie bezieht sich auf das experimentelle Reaktionsvolumen. Das Reaktionsvolumen ändert sich mit der Reaktionszeit entsprechend dem Unterschied in der Dichte von Monomer und Polymer, wie aus Abbildung 1 hervorgeht. Die leichte Abnahme des Volumens nach Beendigung der VAc-Zufuhr und vor Beginn der Lösungsmittelzufuhr ist auf die Volumenkontraktion aufgrund der höheren Polymerdichte zurückzuführen. Bei dem gezeigten Volumenprofil handelt es sich um Berechnungen auf Grundlage der zugegebenen Stoffe und der gemessenen Feststoffgehalte unter Annahme einer idealen Mischung. Ein Übergang der eingesetzten Stoffe in die Gasphase wurde nicht berücksichtigt. Tabelle 1 zeigt, dass sich die Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Ausgangsmonomerkonzentration stark unterscheiden.

Alle für die Analyse entnommenen Proben wurden durch Zugabe von Schwefel chemisch gequenchet, um eine weitere Polymerisation zu unterdrücken.

Tabelle 1: Dosierstrategien für die Vinylacetatpolymerisationen.⁴⁷* bezieht sich auf die Masse der verwendeten *t*BPP-Lösung

Versuch	Vorlage		Feed 1	Feed 2
	<i>Massenanteil VAc</i>	m_{VAc}/g	m_{tBPP}/g *	m_{VAc}/g
#a	0.435	200	5.50	650
#b	0.409	180	4.95	585
#c	0.388	165	5.50	685
#d	0.381	160	4.40	520
#e	0.358	145	5.50	705
#f	0.333	130	5.50	720

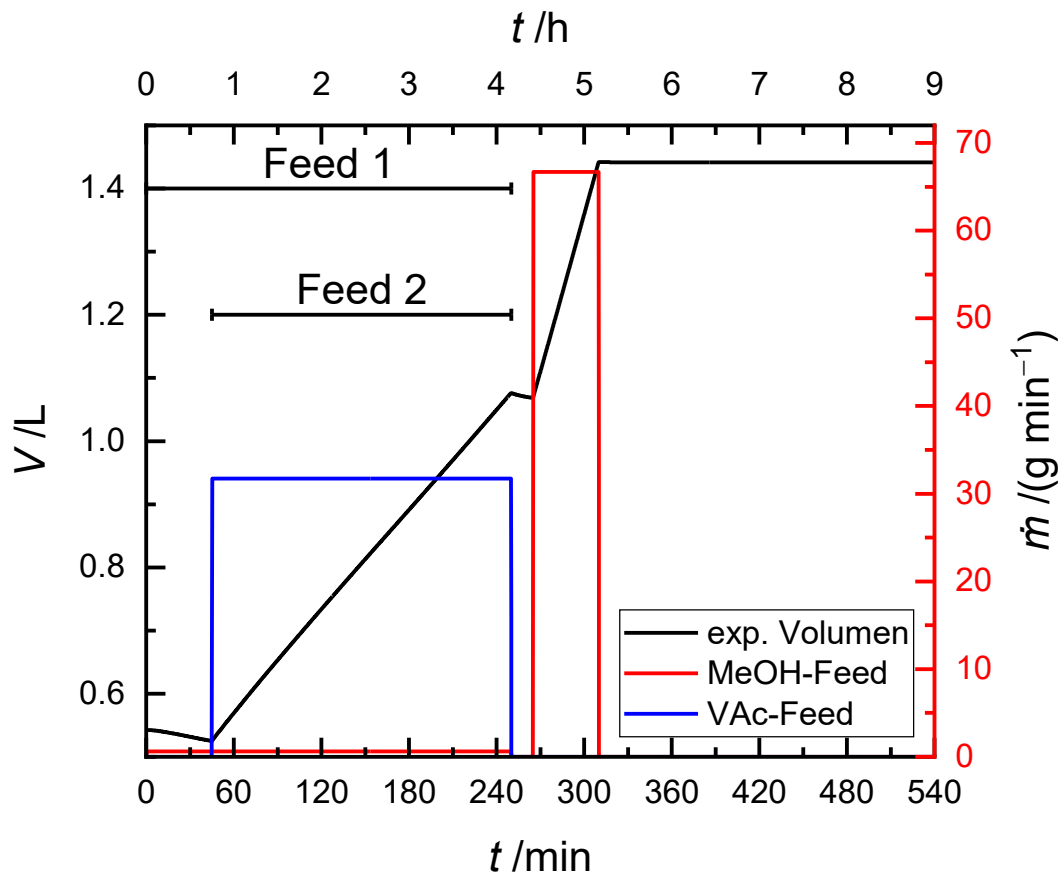


Abbildung 1: Dosierprofil zusammen mit dem berechneten Reaktionsvolumen von Versuch #a. Der Massenstrom des Initiators, der parallel zu Feed 1 zugeführt wird und aus 5.5 g kommerzieller *t*BPP-Lösung in 15 g MeOH besteht, ist nicht dargestellt.

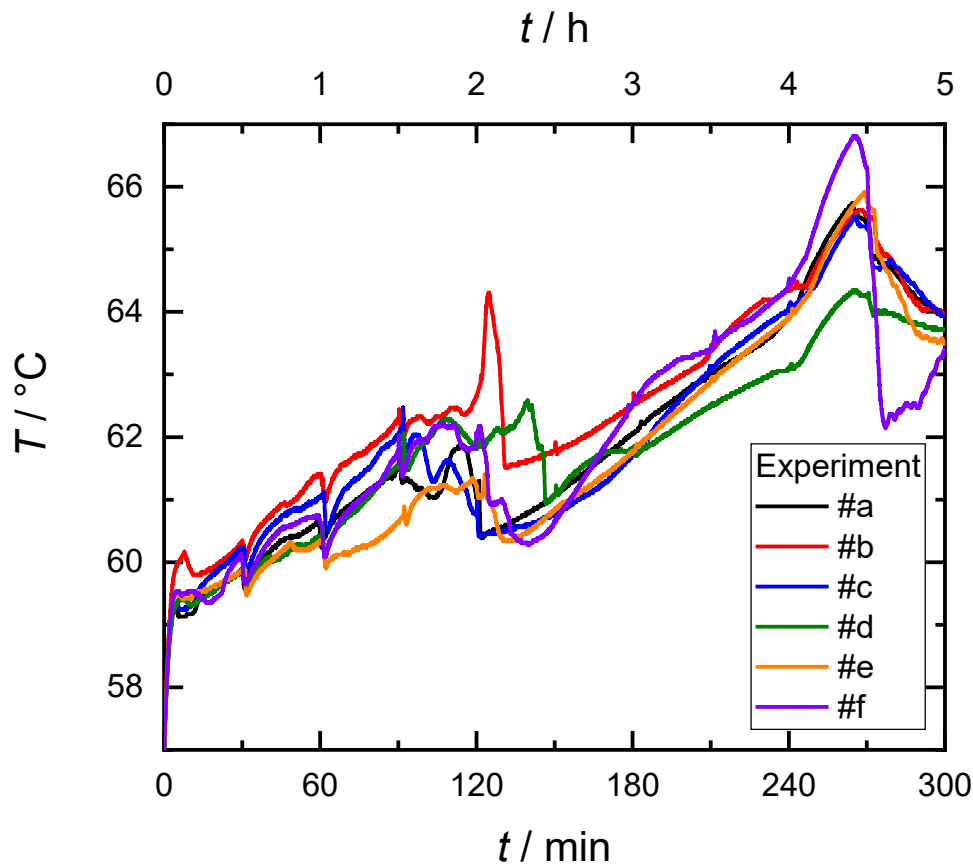


Abbildung 2: Temperaturprofile der verschiedenen Rezepturvarianten. Die Profile basieren auf In-Line-Messungen und wurden als Eingabedaten gemittelt auf 10 s-Intervalle bei den Simulationen verwendet.

0|3.4 Hydrolyse- und Reacetylierungsexperimente

Die Hydrolyse- und Reacetylierungsexperimente sowie Analysen wurden von der WACKER Chemie AG durchgeführt. Die Endproben aus den sechs Polymerisationsversuchen wurden teil- und vollverseift.

Teilverseifung

Das pVAc wurden in Methanol gelöst und die Lösung auf 30 °C erhitzt. Die Alkoholyse wurde durch Zugabe von methanolischer NaOH ($c = 0.575 \text{ mmol mL}^{-1}$) eingeleitet. Die Zugabe der alkoholischen NaOH markiert den Referenzzeitpunkt $t = 0 \text{ min}$. Ausgehend von dem Referenzzeitpunkt wurde nach 10 min begonnen die Reaktionsgemische zu beproben. Durch Einstellen eines pH von 4 – 5 durch Zugabe von Essigsäure gestoppt und charakterisiert. Die letzte Probe wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h gezogen.

Das hydrolysierte Polymer, mit zunehmendem Hydrolysegrad unlöslich in MeOH, wurde von der Reaktionslösung durch Filtration und Waschen mit MeOH (3 ×) abgetrennt und unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Vollverseifung

Die Alkoholyse von PVAc zu vollständig hydrolysiertem PVOH wird analog zum vorherigen Abschnitt durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Alkoholyse nicht nach einer definierten Zeit gestoppt wird, sondern bis zu einer Reaktionszeit von 24 h fortgesetzt wird.

Reacetylierung

Die Reacetylierung von teil- und vollhydrolysiertem Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymer (PVA) erfolgt durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid. Dazu werden 2 g einer 10%igen wässrigen Lösung des PVA mit 2 mL 35%iger HCl (VWR Chemicals) und einer Mischung aus 40 mL Essigsäure 100% (Bernd Kraft) und 40 mL Essigsäureanhydrid 100% (VWR Chemicals) in einem Rundkolben versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 300 U min^{-1} gerührt.

Nach erfolgter Umsetzung wird die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf 20 mL eingengt und unter Vakuum bei 70 °C für 16 h getrocknet.

0|3.5 Charakterisierungsmethoden

Gaschromatographie

Die Menge an nicht umgesetztem Vinylacetatmonomer in den Reaktionsmischungen zu verschiedenen Reaktionszeiten sowie am Ende der Polymerisation wurde mit einem Gaschromatographen (Perkin Elmer - Clarus 690) mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Headspace (HS)-Probenanwendung (Turbomatrix 40) bestimmt.

Größenausschlusschromatographie

Die Molmassenverteilungen der **Polyvinylacetat-Proben** wurden durch Größenausschlusschromatographie mit einer isokratischen Pumpe der Agilent 1100 Serie (G1310A) und einem Standard-Autosampler der Agilent 1260 Serie (G1329B) im Dreifachdetektionsmodus (Viscotek TDA 302 Triple Detector System) bestimmt. Alle Messungen wurden mit vier Säulen (Waters Styragel HR 1,3,4,5) bei einer Temperatur von 60 °C mit THF als Eluent und einer Durchflussrate von 1.20 mL min⁻¹ nach Injektion von 100 µL einer Polyvinylacetat-Lösung (7 mg mL⁻¹) durchgeführt. Für die Datenanalyse wurde die Variation des Brechungsindex mit der Konzentration, dn/dc , mit $dn/dc = 0.056 \text{ mL g}^{-1}$ berücksichtigt.

Die Molmassenverteilungen der **Polyvinylalkohol-** und **Vinylalkohol-Vinylacetat-Copolymer-Proben (pVA)** wurden durch Größenausschlusschromatographie mit einer isokratischen Pumpe der Agilent 1100 Serie (G1310A) und einem Standard-Autosampler der Agilent 1260 Serie (G1329B) im Dreifachdetektionsmodus (Viscotek TDA 302 Triple Detector System) bestimmt. Alle Messungen wurden mit drei Säulen (U-Hydrogel 1000,500,250) bei einer Temperatur von 40°C mit einer wässrigen Lösung aus 0.1 M NaNO₃ mit 10% Acetonitril als Eluent und einer Durchflussrate von 1.00 mL min⁻¹ nach Injektion von 100 µL einer pVA-Lösung (5 mg mL⁻¹) durchgeführt. Für die Datenanalyse wurde die Variation des Brechungsindex mit der Konzentration, dn/dc , mit $dn/dc = 0.056 \text{ mL g}^{-1}$ berücksichtigt.

Gravimetrie

Der Feststoffgehalt der Proben, die aus Polyvinylacetat-Lösungen in Methanol bestehen, wurde mithilfe eines Infrarot-Feuchtigkeitsanalysators (Sartorius MA160 MA160-1) bestimmt. Bei einer typischen Messung wurden 250 mg (± 50 mg) einer Polyvinylacetat-Probenlösung auf die Oberfläche des Analysators gegeben und auf 150 °C erhitzt, bis die Feststoffgehaltsanzeige 20 s lang stabil blieb. Eine solche Messung wurde für jede Probe zweimal wiederholt. Bei einer Abweichung des Feststoffgehalts < 0.5 Gew.-% zwischen den beiden Messungen wurde der durchschnittliche Feststoffgehalt bestimmt. Bei einer Abweichung von ≥ 0.5 Gew.-% wurden weitere Messungen durchgeführt, bis eine Abweichung < 0.5 Gew.-% erreicht war. Die Ausreißerwerte wurden nicht berücksichtigt und der durchschnittliche Feststoffgehalt ermittelt.

Bestimmung der Verseifungszahl eines pVAs mittels Titration

Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden 2 g pVA in einem Trockenschrank bei 110 °C 30 min vorgetrocknet und in einem Exsikkator abgekühlt. In einen Erlenmeyerkolben mit Rückflusskühler werden 1 g des getrockneten pVA, 40 mL entionisiertes Wasser sowie 10 mL MeOH (reinst.) eingewogen. Unter Rühren bei 300 U min^{-1} wird die Polymerlösung für 15 min auf 70 °C erwärmt und im Anschluss für 60 min unter Rückfluss erhitzt, bis das Polymer vollständig gelöst ist. Die Lösung wird auf 23 °C abgekühlt und mit 10 Tropfen Thymol-Blau (0.5 %, ethanolisch) versetzt. Um Essigsäure im pVA zu neutralisieren, wird eine wässrige 0.1 M Natronlauge Lösung langsam unter Rühren zur gelben Polymerlösung dosiert, bis die Reaktionslösung blau wird. Die Zugabe findet mit Hilfe eines Titrators (SI Analytics TitroLine7000) statt.

Durch die Zugabe eines Überschusses einer wässrigen 0.1 M NaOH Lösung wird die vollständige Verseifung des pVAs sichergestellt. Für einen pVA mit einer Verseifungszahl von $140 \text{ mg KOH g}^{-1}$ (entspricht ca. 88 mol% Hydrolysegrad) werden bspw. 40 mL der 0.1 M Natronlauge Lösung zugegeben. Die Zugabe erfolgt mithilfe eines Titrators (SI Analytics TitroLine7000). Anschließend wird die Probe erneut unter Rühren und unter Rückfluss für 60 min erhitzt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Titration erfolgt in einem frischen Becherglas durch Titration mit HCl 0.1 M (wässrig) in Gegenwart einer pH-Elektrode mithilfe eines Titrators (SI Analytics TitroLine7000).

$$VZ = \frac{V_{\text{Verbrauch NaOH}} \cdot 5.61}{m_{\text{pVA}}} \quad (12)$$

Mit $V_{\text{Verbrauch NaOH}} = V_{\text{Überschuss NaOH}} - V_{\text{HCl titriert}}$
(Einheit VZ: mg KOH g⁻¹)

HPLC

Die Verseifungszahlverteilung von pVA wurde nach einem „Sägezahngradienten“-Verfahren, entwickelt von DURNER et al., durchgeführt.⁶⁰ Dazu wird die Probe in MeOH : H₂O (50 : 50 v/v) gelöst und eine Konzentration von 10 mg mL⁻¹ eingestellt. Die Trennung erfolgt mit einer Phenomenex Kinetex Polar C18 core shell column mit den Dimensionen 50 × 4.6 mm × 2.6 μm. Der Sägezahngradient wechselt von 100% H₂O als Startbedingung innerhalb von 60 min auf 100% MeOH bei einer Flussrate von 3.0 mL min⁻¹. Das Injektionsvolumen war 50 μL. Die Elutionsreihenfolge läuft von Polymeren mit niedrigen zu hohen Verseifungsgraden. Die Auswertung der Elugramme erfolgt mit externer Kalibrierung gegen die Elutionszeit.

I|Simulationsteil I – kinetische Monte Carlo Simulation

Simulationsplattform

Die Simulationen wurden auf einem Anwendungsserver ausgeführt, der mit zwei AMD Epyc 7282 Prozessoren und 1 TB RAM ausgestattet war und auf dem ein virtualisiertes CentOS 7.3 Linux-Betriebssystem lief.

Die Quellcodes der Hauptprogramme (mcPolymer, Verseifung, Analyse) sind in C++ geschrieben und mit gcc 6.3.1 kompiliert.

Für Parallelisierungen etc. der Programme bei verschiedenen Abläufen (METROPOLIS-HASTINGS, Verseifung) wurde die Skriptsprache Python verwendet.

kMC-Simulator

Der von DRACHE et al. am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal entwickelte kMC-Simulator mcPolymer wurde zur Modellierung der Polymerisationen verwendet. Die Simulationen basieren auf dem vollständigen kinetischen Schema, das alle auftretenden Elementarreaktionen einschließt. Der Simulator wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um z.B. Butylacrylatpolymerisationen, Saatpolymerisationen von Styrol oder reversible Deaktivierungsradikalpolymerisationen zu modellieren.^{20–22,44}

I|1. Kinetisches Modell

Alle im kinetischen Modell berücksichtigten Elementarreaktionen sind in Abbildung 3 aufgeführt. Die Initiierung der Reaktion erfolgt durch den thermisch induzierten Zerfall des tBPP. Die Besonderheiten bei der Homopolymerisation von VAc werden im kinetischen Modell berücksichtigt. Es gibt, im Gegensatz zu der Polymerisation anderer Monomere eine hydrolysierbare und eine nicht-hydrolysierbare Verzweigungsstelle (Connect). Bei der hydrolysierbaren Verzweigungsstelle wird die Nebenkette von der Hauptkette physisch getrennt und stellt im Anschluss ein eigenständiges Polymer dar. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, dass die Verzweigungsstelle gesondert behandelt wird. Die Connects müssen also unterteilt werden in hydrolysierbar und persistent.

Zur Bildung einer hydrolysierbaren Verzweigungsstelle kommt es, wenn ein Transfer zu einer Acetatgruppe stattfindet. Ob diese Acetatgruppe an ein Polymer oder an ein Monomer gebunden ist, ist dabei nicht von Bedeutung. Findet ein Transfer auf die Acetatgruppe eines Polymers statt, so entsteht ein Mittelkettenradikal (MCR), welches in dem Reaktionsschema (Abb. 3) mit dem „Präfix“ *ac* markiert ist. Sobald eine Kettenwachstumsreaktion mit dem *ac*-MCR stattfindet, bildet sich die hydrolysierbare Verzweigungsstelle aus, die durch den verwendeten Simulator die Typenmarkierung des Connects „HYC“ erhält. Findet ein Transfer auf die Acetatgruppe eines Monomers statt, so bildet sich ein primäres Radikal, welches in dem Reaktionsschema (Abbildung 3) als $PR_1^{\cdot}$ bezeichnet ist. Die Doppelbindung des vormaligen Monomers bleibt bei der Reaktion intakt, sodass (nach dem ggf. stattfindendem Wachstum) durch Terminierung ein Makromonomer $D^{(aktiv)}$ entsteht. Dieses hat bereits eine hydrolysierbare Verzweigungsstelle, die bei einer Wachstumsreaktion eines Radikals mit dem Makromonomer weiter bestehen bleibt. Bei dieser Wachstumsreaktion entsteht also eine Langkettenverzweigung (LCB) in nur einem Reaktionsschritt.

Die zweite Art der Verzweigungsstelle entsteht bei dem Transfer zum Polymer an dem Rückgrat des Polymers. Eine solche Verzweigung wird von dem Simulator mit der Typenkennzeichnung „PER“ für persistent versehen. Bevor die Verzweigungsstelle entsteht, wird bei der Transferreaktion ein MCR erzeugt, welches für die Unterscheidung vom *ac*-MCR das „Präfix“ *bb* erhält.

Der Transfer zum Lösemittel MeOH wird von allen im Reaktionsschema enthaltenen radikalischen Spezies durchgeführt und führt zu einem Lösemittelradikal $S^{\cdot}$, welches eine neue Kette starten kann. Dadurch hat diese Reaktion keinen merklichen Einfluss auf den zeitlich bezogenen Umsatz, verringert aber den Polymerisationsgrad.

Die Terminierung kann durch die Disproportionierungs- oder die Kombinationsreaktion zweier Radikale erfolgen. Grundlegende Veröffentlichungen auf dem Gebiet der VAc-Polymerisation beschreiben diese Reaktion ausschließlich über den Disproportionierungsmechanismus.^{13,61–65} Ebenso zeigen eigene Arbeiten auf Basis von NMR und ESI-MS Analysen, dass die Disproportionierung der vorherrschende Mechanismus bei der vorliegenden Polymerisation ist, weshalb in dieser Arbeit dem Ansatz der vorhergegangenen Veröffentlichungen gefolgt wird.

Als Folge dessen, dass keine Kombinationsterminierung stattfindet, ist die Bildung einer Verzweigungsstelle durch die Terminierung eines Radikals mit einem MCR ausgeschlossen. Daher sind die einzigen Möglichkeiten Verzweigungen auszubilden oben beschrieben.

Durch den Disproportionierungsmechanismus entsteht eine Doppelbindung, welche theoretisch aktiv sein sollte.⁶⁶ Somit müsste in dem Reaktionssystem die Entstehung von Crosslinkern möglich sein. Um einen Crosslinker auszubilden bedarf es nur zweier aktiver Doppelbindungen in einem Polymer, egal ob diese nun durch Terminierung oder durch den Transfer zum Monomer entstanden sind.⁶⁶ Um das Reaktionssystem möglichst einfach zu halten und weil in den experimentellen Molmassenverteilungen keine signifikante Strukturen gefunden wurden, die die Anwesenheit von Crosslinkern bestätigen, wurde auf diese spezielle Kombination von Reaktionen in dieser Arbeit verzichtet. Daher wird in dem Reaktionsschema zwischen einer inaktiven Doppelbindung, „=“, und einer aktiven Doppelbindung, „=(aktiv)“, unterschieden. Die nicht aktive Doppelbindung befindet sich an dem ungesättigten Produkt der Disproportionierungsreaktion.

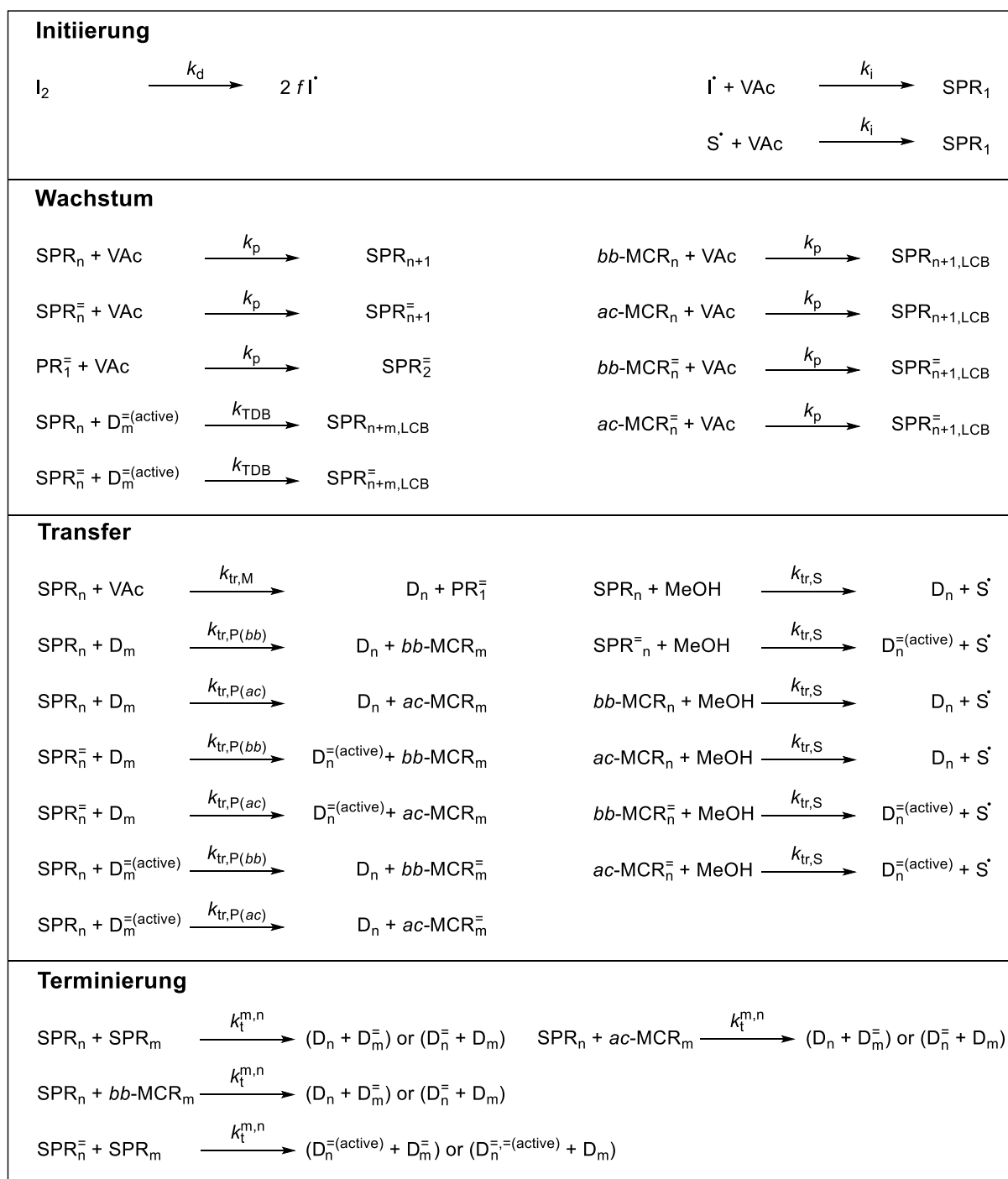


Abbildung 3: Reaktionsschema des kinetischen Modells für die VAc-Homopolymerisation: I_2 : Initiator (vor dem Zerfall); $I^\bullet$: Initiatorradikal; $S^\bullet$ Lösungsmittelradikal; SPR: sekundäres Radikal; $bb-MCR$: tertiäres Radikal mit der Funktionalität am Rückgrat; $ac-MCR$: primäres langkettiges Radikal mit der Funktionalität an der Acetatgruppe; PR_1^- : primäres Radikal der Kettenlänge 1 mit der Funktionalität an der Acetatgruppe; D: Polymer; $=$: inaktive endständige Doppelbindung; $=(aktiv)$: aktive endständige Doppelbindung; LCB: Langkettenverzweigung.⁴⁷

In der Literatur wird sich schon seit über 70 Jahren mit der Kinetik der VAc-Polymerisation beschäftigt. Daher sind viele Quellen verfügbar, um die für das kinetische Modell erforderlichen Parameter zu ermitteln. Seit der Umsetzung der PLP-SEC-Technik sind Wachstumskoeffizienten k_p sicher bestimmbar⁶⁷. Der kinetische Koeffizient für hohe Pulswiederholraten wurde für diese Arbeit als allgemeingültiger mittlerer Koeffizient übernommen (reguläres und irreguläres Wachstum). Mit diesem Koeffizienten wird der Einbau von Defektstrukturen abgedeckt ist. Der Koeffizient wird als Grundlage verwendet um aus allen verfügbaren Quellen die Koeffizienten anderer Reaktionen (Ausnahme Terminierung) zu bestimmen, da häufig kinetische Konstanten angegeben wurden die als $C_x = k_x / k_p$ definiert sind.

Über den Transfer zum Monomer sind viele Veröffentlichungen bekannt. In den meisten Studien wurde bei dem Transfer nicht unterschieden, ob dieser an der Acetat- oder an der Vinylgruppe stattfindet. NOZAKURA et al., SCHULZ et al. sowie WHEELER et al. beschrieben diese Unterscheidung jedoch und fanden heraus, dass Transfer an der Vinylgruppe nicht signifikant bzw. gar nicht stattfindet.^{52–54} Auf dieser Grundlage wird in dieser Arbeit der Transfer zur Vinylgruppe nicht beachtet und der kinetische Koeffizient des Transfers zum Monomer $k_{tr,M}$ bezieht sich nur auf den Transfer zu der Acetatgruppe des Monomers. Die Koeffizienten des Transfers zur Acetatgruppe wurden in Abbildung 4 a) mit den Koeffizienten des Transfers zum Monomer^{51,68–72} vereint. Alle experimentellen Datenpunkte sind sehr nahe an der Arrheniusgerade, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Transfer zum Monomer ausschließlich an der Acetatseite stattfindet. Darüber hinaus stimmt die Differenz der Aktivierungsenergien von dem Transfer zu dem Kettenwachstum $\Delta E_A(k_p - k_{tr,M})$ des ermittelten Koeffizienten mit $\Delta E_A(k_p - k_{tr,M}) = 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit dem, den CLARKE et al. angegeben haben von $\Delta E_A(k_p - k_{tr,M}) = 13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ gut überein.⁶⁸

Über den Transfer zum Polymer sind nur wenige Veröffentlichungen bekannt. Die kinetischen Daten des Transfers zum Monomer, die von NOZAKURA et al.⁵² veröffentlicht wurden, stimmen sehr gut mit dem Arrheniusplot überein, der oben beschrieben wurde. Daher wurde sich bei dieser Arbeit dazu entschieden, für die Transferreaktionen zum Polymer eine feste Steigung, die mit den Daten von Nozakura et al.⁵² ermittelt wurden, zu verwenden, um eine Arrhenius-Beziehung zu erhalten. Der Arrhenius-Plot für die Ermittlung des Transferkoeffizienten zum Polymer an der Acetatseite $k_{tr,P(ac)}$ und am Rückgrat $k_{tr,P(bb)}$ ist in Abbildung 4 b) bzw. d) gezeigt.

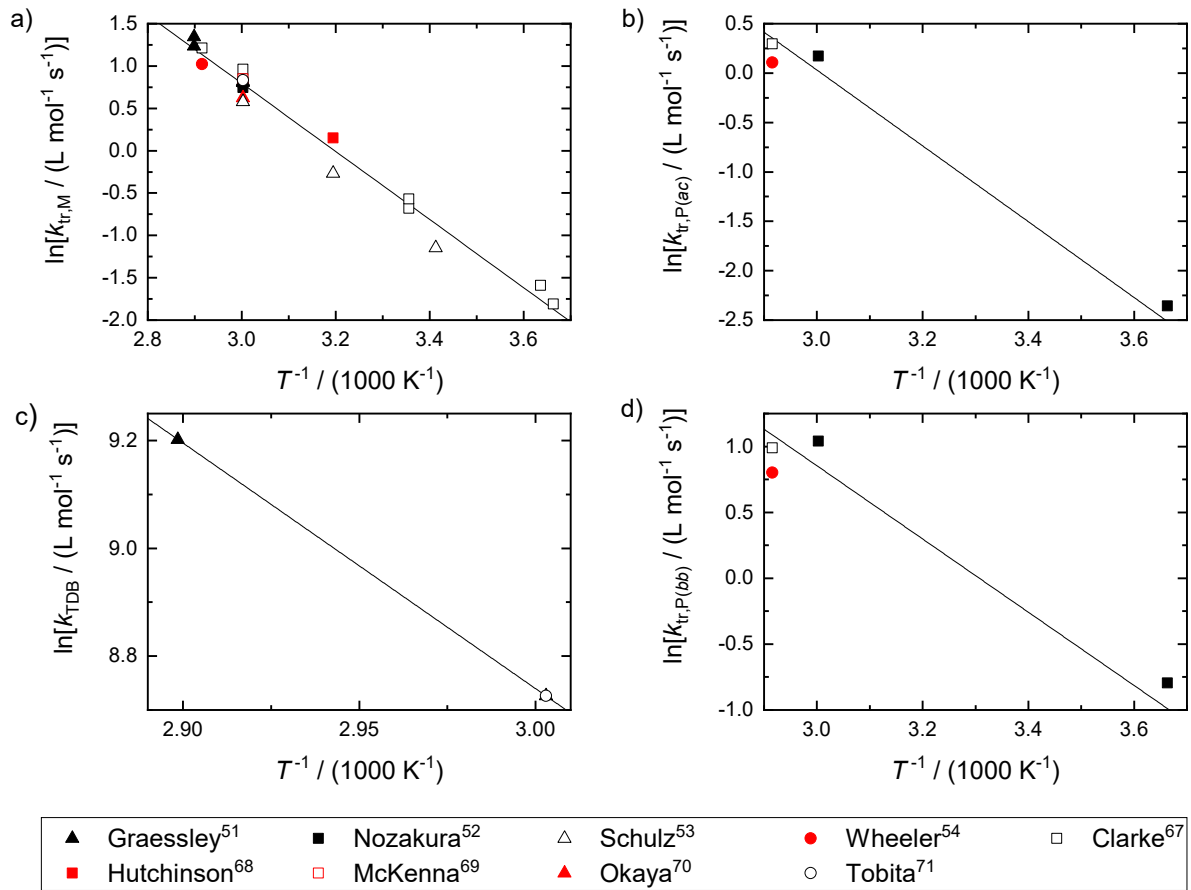


Abbildung 4: Arrhenius-Graphen für die Ermittlung der Transferkoeffizienten und des Koeffizienten für die Copolymerisation mit einem Makromonomer. Die Messdaten wurden aus der Literatur^{51–54,68–72} entnommen und auf k_p bezogen.⁴⁷

Weder kinetische Koeffizienten noch Konstanten für den Einbau von Makromonomeren in eine wachsende Kette, k_{TDB} , konnten in der Literatur gefunden werden (siehe Schema 2). Allerdings wurde der sogenannte Aktivitätsfaktor $K = k_{\text{TDB}} / k_p$ ermittelt.^{51,72} Nach der Umrechnung mit k_p , wurde k_{TDB} ebenso wie andere Koeffizienten mit einem Arrhenius-Plot bestimmt (Abb. 4 c).

Der Transfer zum Lösungsmittel wurde von CLARKE et al. übernommen.⁶⁸ Um jedoch eine gute Darstellung aller experimentellen Daten zu erhalten, wurde der Wert mit 0.7 multipliziert. Diese Abweichung erklärt sich dadurch, dass die ursprünglichen Daten auf der Grundlage der besten zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Werte für k_p und k_t berechnet wurden. Diese Werte unterscheiden sich geringfügig von den heute gültigen Werten, die im gezeigten Modell verwendet wurden.

Der kinetische Koeffizient für die Terminierungsreaktion ist in Tabelle 2 nicht aufgeführt. Da dieser Koeffizient diffusionskontrolliert ist, ändert er sich mit der Kettenlänge und über die Zeit mit dem Umsatz. Daher wird der Koeffizient im nächsten Abschnitt gesondert behandelt.

Für den Initiatorzerfall wurde der kinetische Koeffizient k_d aus dem Datenblatt des Herstellers AKZO NOBEL übernommen.⁷³ Der kinetische Koeffizient für die Initiierung ist nicht bekannt, sodass dieser Koeffizient mit dem für den Kettenwachstum gleichgesetzt wurde, wie es in solchen Fällen üblich ist. Die Bildung von Allylen während der Reaktion und die einhergehende inhibierende Wirkung auf das System⁷⁴ wurde bei dem kinetischen Modell nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der kinetischen Koeffizienten, welche in dem Modell verwendet werden. Die Terminierungsreaktion wird eigenständig behandelt.⁴⁷

Reaktion	Koeffizient
Initiatorzerfall ⁷³	$k_d = 7.09 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \exp(-123.59 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Initiierung/ Wachstum ⁶⁷	$k_p = 1.59 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-20.6 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Transfer zum Polymer am Rückgrat ^{52,54,68}	$k_{tr,P(bb)} = 9.82 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-23.1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Transfer zum Polymer am Acetat ^{52,54,68}	$k_{tr,P(ac)} = 1.03 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-31.9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Transfer zum Monomer ^{51–54,68–72}	$k_{tr,M} = 3.85 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-33.4 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Transfer zum Lösemittel ^{68*}	$k_{tr,S} = 6680 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-20.6 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$
Makromonomereinbau ^{51,72}	$k_{TDB} = 5.39 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-37.9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$

* Originaldaten mit 0.7 multipliziert für eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten (siehe Text).

I|1.1 Behandlung der Terminierungskinetik

Die Terminierung ist eine diffusionskontrollierte Reaktion, deren Kinetik sowohl von der Kettenlänge als auch von der Viskosität des Reaktionsgemischs abhängt. Im Folgenden wird beschrieben, wie der Einfluss der Kettenlänge und des Feststoffanteils auf die Terminierungskinetik im kMC-Modell berücksichtigt wird. Um den Aufwand für die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der Terminierungsreaktionen in Bezug auf die Simulationszeit überschaubar zu halten, ist es üblich, zunächst einen Mittelwert des Ratenkoeffizienten für das gesamte Ensemble zu bestimmten Zeitpunkten zu berechnen.⁷⁵ Anschließend wird der erhaltene Mittelwert für die Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten zu diesen Zeitpunkten verwendet, die für die Auswahl der in einem Monte-Carlo-Zeitschritt auszuführenden Reaktion benötigt werden. Sobald die Terminierung über den Auswahlschritt des Algorithmus als auszuführende Reaktion bestimmt wurde, werden jedoch die individuellen Wahrscheinlichkeiten jeder Radikalkombination berechnet und somit die tatsächliche Wahrscheinlichkeit für die Auswahl der spezifischen Ketten berücksichtigt.⁴⁷ Da die individuellen Wahrscheinlichkeiten erst nach der Auswahl der Abbruchreaktion berechnet werden, werden diese Wahrscheinlichkeiten nicht permanent aktualisiert. Dieses Vorgehen erlaubt es, die individuellen Terminierungswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigen und gleichzeitig den Simulationsaufwand überschaubar zu halten.

Der Einfluss des Polymerfeststoffgehalts

Das Kompositmodell⁵⁷ beschreibt die Abnahme der Terminierungsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Kettenlänge. Jedoch beeinflusst nicht nur die Kettenlänge die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern diese hängt ebenso von der Viskosität der Reaktionsmischung ab. Durch die Zunahme an Feststoffgehalt während der Polymerisation steigt die Viskosität im Reaktionsgemisch an, sodass die Terminierungsgeschwindigkeit kettenlängen- und feststoffgehaltsabhängig ist (bzw. umsatzabhängig).^{17,48} Für die freie radikalische Polymerisation sind detaillierte Informationen über das Verhalten von k_t mit zunehmendem Umsatz noch selten. KATTNER et al. führten umfassende SP-PLP-EPR-Experimente für Styrol durch, um die Veränderung von k_t mit steigendem Umsatz zu untersuchen.¹⁷ In diesem System nimmt bei geringem Umsatz $k_t^{1,1}$ nur geringfügig mit dem Monomerumsatz ab, und α_s bleibt bis zu einem Monomerumsatz von etwa 50% annähernd konstant.¹⁷ Bei höherem Umsatz wurde eine starke Abnahme beider Werte beobachtet. Im

Gegensatz zu Styrol liegen für das betrachtete Modell für Vinylacetat keine experimentellen Daten über die Veränderung von k_t mit dem Umsatz vor. Daher soll von k_t während der Polymerisation in Analogie zu der von Styrol beschrieben werden. Außerdem wird im Semi-Batch-Betrieb der Feststoffgehalt X' anstelle des Monomerumsatzes verwendet. Die Wahl des Feststoffgehalts ermöglicht nicht nur die Erfassung des Polymerisationsprozesses, sondern die kinetischen Daten können auch mit Viskositäts- und Diffusionsmodellen in Beziehung gesetzt werden. Gleichung (13) stellt eine für die Berücksichtigung des Feststoffgehalts modifizierte Form der ursprünglichen Gleichung dar, die für die Umsatzabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von zwei Radikalen der Kettenlänge 1 im Falle der Styrolpolymerisationen gültig ist. Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits zur Simulation von Saatpolymerisationen von Styrol verwendet.⁴⁴

$$k_t^{1,1} = k_t^{1,1}(X' = 0) \cdot \frac{1 - P_1 \cdot X'}{1 + \exp\left(\frac{X' - P_2}{P_3}\right)} \quad (13)$$

Der Parameter P_1 ist Teil einer linearen Beziehung und beeinflusst den Kurvenverlauf der Funktion sichtbar in den Bereichen, in dem die sigmoidale Beziehung klein ist. Der Parameter P_3 beeinflusst die Stärke der negativen Steigung im sigmoidalen Verlauf. P_2 bestimmt die Position des Wendepunktes der S-förmigen Kurve.

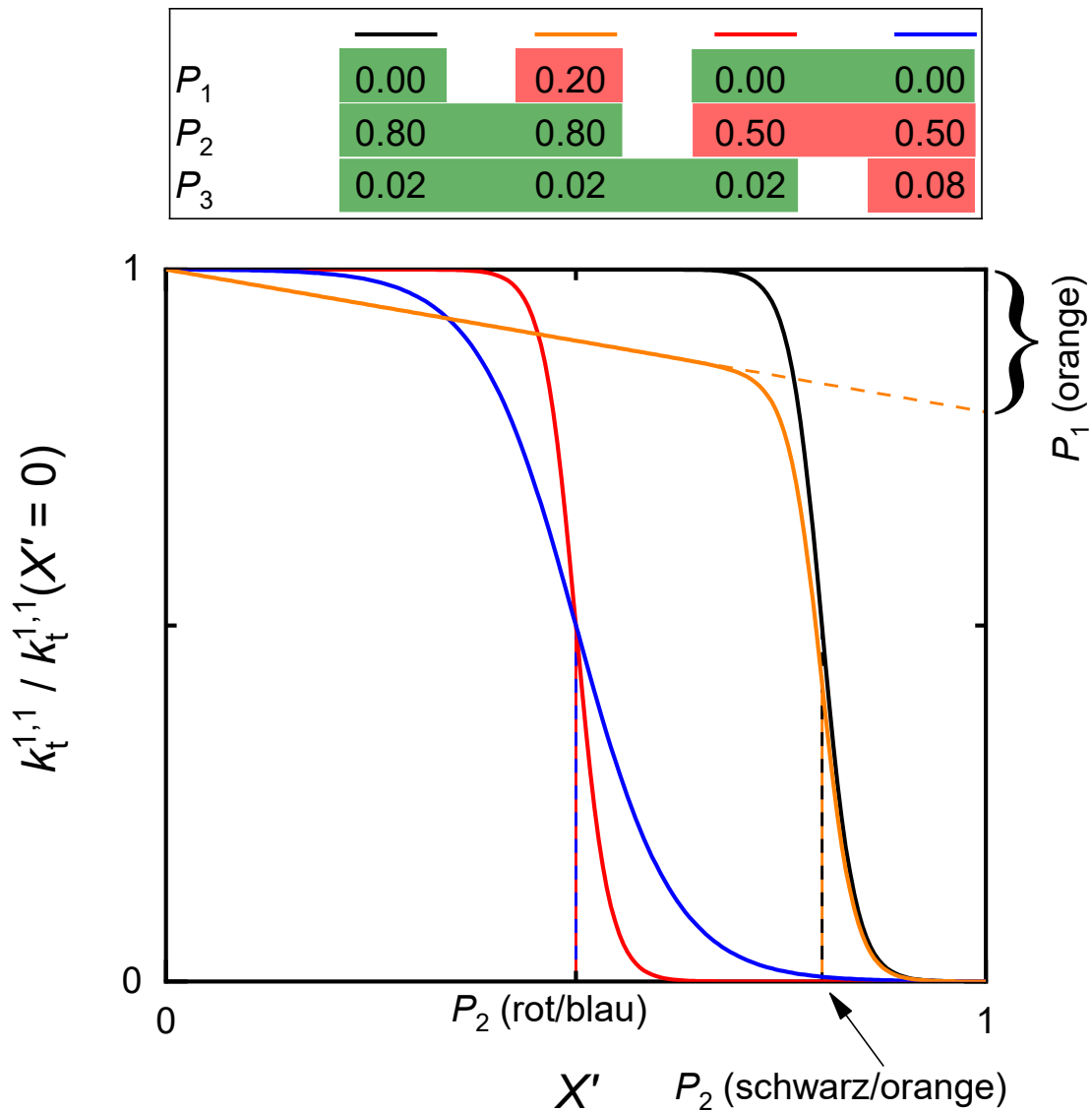


Abbildung 5: Veränderung von $k_t^{1,1} / k_t^{1,1}(X' = 0)$ mit zunehmendem Feststoffgehalt, berechnet nach Gleichung (8). Der Vergleich der Kurven mit den verschiedenen Parametersätzen verdeutlicht den Einfluss der einzelnen Parameter auf den Verlauf der Kurven: schwarz vs. orange: P_1 gibt die negative Steigung im Plateaubereich an; schwarz vs. rot: P_2 bestimmt die X' -Position des Wendepunkts der Funktion; rot vs. blau: P_3 beeinflusst die Steigung im sigmoidal verlaufenden Bereich der Funktionskurve.

In Abbildung 5 sind die Einflüsse, die die Parameter P_1 , P_2 und P_3 auf die Kurvenform ausüben dargestellt. Die mit Gleichung (13) berechneten Kurven zeigen die Entwicklung von $k_t^{1,1} / k_t^{1,1}(X' = 0)$ mit steigendem Feststoffgehalt. Die Kurven lassen sich in zwei Bereiche

teilen: eine Plateauregion bei niedrigen Feststoffgehalten und eine Sigmoidregion, in der der Wert von $k_t^{1,1}$ sehr schnell abfällt. Der Plateaubereich folgt einer negativen Steigung einer linearen Funktion, dessen Wert für die Steigung von P_1 festgelegt ist. In Abbildung 5 wird dieses Verhalten durch den Vergleich der schwarzen und der orangefarbenen Kurve angedeutet. Bei beiden Kurven sind die Parameter P_2 und P_3 jeweils gleich, sodass nur die Änderung des P_1 -Wertes für die Änderung im Kurvenverlauf verantwortlich ist. Die erweiterte lineare Beziehung (gestrichelte Linie) endet bei $X' = 1$ genau bei dem von $1 - P_1$ vorgegebenen Wert: $P_{1,orange} = 0.1$. P_2 bestimmt die X' -Position des Wendepunktes der sigmoidalen Funktion. Der Einfluss wird in Abbildung 5 durch den Vergleich der schwarzen mit der roten Linie verdeutlicht. Beide Kurven unterscheiden sich nur in den P_2 -Werten. Der Wendepunkt der schwarzen Linie befindet sich bei einem X' -Wert von 0.8, so wie es von $P_{2,schwarz} = 0.8$ vorgegeben ist, während der X' -Wert der roten Kurve genau bei 0.5 ist. Damit ist der Parameter ebenso für den X' -Wert verantwortlich, an dem sich der Übergang der beiden Bereiche befindet. Ebenso ist der P_3 -Wert für die Position des Bereichsübergangs verantwortlich, da dieser Wert die Weite der sigmoidalen Funktion beeinflusst. Mit der Weite beeinflusst dieser Parameter ebenso die Steigung des Kurvenverlaufs im S-förmigen Bereich. Während die rote Kurve in der Abbildung 5 bei einem X' -Wert von etwa 0.4 in einen sehr steil fallenden Verlauf übergeht, setzt der fallende Verlauf der blauen Kurve, mit einem sehr viel flacherem Verlauf, bereits bei etwa $X' = 0.1$ an. Die P_3 -Werte unterscheiden sich um den Faktor 4.

Wie oben beschrieben beeinflussen die Parameter P_2 und P_3 den Bereich, an dem der sigmoidale Verlauf der Funktion einsetzt. In den Fällen, in denen P_2 sehr klein oder P_3 sehr groß ist, setzt dieser Bereich bereits bei negativen X' -Werten ein. Die Folge ist, dass der y -Achsenabschnitt unter 1 fällt (Abbildung 7). Das ist physikalisch nicht sinnvoll, weil sichere Messdaten für einen Feststoffgehalt von $X' = 0$ vorhanden sind und die Einhaltung des $k_t^{1,1}(X' = 0)$ nur gegeben ist, wenn der y -Achsenabschnitt genau 1 ist. Um dieses Problem bei der Parametrisierung umgehen zu können, wird der Parameter P_0 eingeführt, der die „1“ im Zähler der Gleichung (13) ersetzt. P_0 allerdings ist bestimmt durch die Parameter P_2 und P_3 , was durch die Gleichung (14) zum Ausdruck kommt, und kann in die Gleichung (13) eingesetzt werden, wodurch Gleichung (15) gebildet wird.

$$P_0 = 1 + \exp\left(-\frac{P_2}{P_3}\right) \quad (14)$$

$$k_t^{1,1} = k_t^{1,1}(X=0) \cdot \frac{P_0 - P_1 \cdot X}{1 + \exp\left(\frac{X - P_2}{P_3}\right)} = k_t^{1,1}(X=0) \cdot \frac{1 + \exp\left(-\frac{P_2}{P_3}\right) - P_1 \cdot X}{1 + \exp\left(\frac{X - P_2}{P_3}\right)} \quad (15)$$

Das Styrol- und das VAc-System unterscheidet sich nicht nur in den $k_t^{1,1}$ -Werten, sondern auch in dem Exponenten des Kurzkettenbereich α_s . Bei dem von KATTNER et al. beschriebenen Modell für Styrol wurde die Änderung von α_s mit dem Umsatz mit einer exponentiellen Funktion beschrieben: $\alpha_s = 0.51 - 0.003 \exp((X - 0.29)/0.10)$.¹⁷ Auffällig bei dieser Beschreibung ist, dass der steile Abfall von α_s ungefähr bei demselben Umsatz beginnt, wie der steile Abfall bei der Beschreibung für $k_t^{1,1}$. Daher ist es bei der Parametrisierung unumgänglich, dass die Funktion für die Beschreibung von α_s mit der Funktion für die Beschreibung von $k_t^{1,1}$ in Bezug auf die Verschiebung in X' -Richtung gekoppelt ist. Bei dieser Kopplung ist es leicht vorherzusagen, dass die Beschreibung von α_s über eine exponentielle Funktion zu Problemen führt, sobald der P_2 -Wert zu kleinen Werten verschoben wird. Daher sollte eine andere Beschreibung für α_s gefunden werden.

Von der Viskositätsänderung der Reaktionslösung während der Polymerisation ist die Translationsdiffusion stärker betroffen als die weiteren Diffusionsformen. Vor allem im Kurzkettenbereich ist die begrenzende Wirkung auf k_t von der Translationsdiffusion dominiert.¹⁶ In der Literatur wird der Einfluss der Viskosität auf den Langkettenbereich des Kompositmodells ebenso als gering eingestuft, sodass der α_l -Wert und die Übergabekettenlänge n_c als konstant angenommen werden.¹⁷ In Folge dessen wird angenommen, dass die Änderung des gesamten Langkettenbereiches über den gesamten Feststoffgehaltsbereich nahezu unverändert bleibt. Für die weitere Entwicklung in Bezug auf α_s wird in Näherung angenommen, dass keine Änderung im Langkettenbereich stattfindet. Der Wert für den Terminierungskoeffizienten bei dem Übergang der Funktionen des Kompositmodells kann sowohl über den Langketten- als auch über den Kurzkettenbereich beschrieben werden. Da der Langkettenbereich als fest angenommen wird, kann der Kurzkettenbereich mit der Übergabekettenlänge als Fixpunkt neu beschrieben werden, sodass Gleichung (16) entsteht. Da die Beschreibung von α_s über eine exponentielle Funktion zu negativen Werten bei hohen Umsätzen führt, wird für die bessere Beschreibung eine sigmoidale Funktion angenommen. Durch eine sigmoidale Funktion wird auch die Entwicklung von $k_t^{1,1}$ beschrieben, weshalb diese

Beschreibung als Grundlage der Funktionsentwicklung für den Verlauf von α_s herangezogen wird. Durch das Einsetzen der Gleichung (15) mit den Parametern P_1 , P_2 und P_3 für $k_t^{1,1}$ und P_{a1} , P_{a2} und P_{a3} für $k_t^{n_c, n_c}$ in die Gleichung (16) entsteht die Gleichung (17) nach der Umstellung nach α_s .

$$k_t^{n_c, n_c} = k_t^{1,1} \cdot n_c^{-\alpha_s} \quad \Leftrightarrow \quad n_c^{-\alpha_s} = \frac{k_t^{n_c, n_c}}{k_t^{1,1}} \quad (16)$$

$$\alpha_s = \log_{n_c} \left(\frac{k_t^{1,1}}{k_t^{n_c, n_c}} \right) = \log_{n_c} \left(\frac{(P_0 - P_1 \cdot X) \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{X - P_{a2}}{P_{a3}}\right) \right)}{(P_{a0} - P_{a1} \cdot X) \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{X - P_2}{P_3}\right) \right) \cdot n_c^{-\alpha_s^0}} \right) \quad (17)$$

Bei der Gleichung (17) ist der Parameter α_s^0 der α_s -Wert bei $X' = 0$, der durch die Experimente von KATTNER et al.¹⁶ bekannt ist. In Abbildung 6 ist die neue Beschreibung des Styrol-Systems mithilfe von Gleichung (17) gezeigt. Die rote Linie zeigt einen Verlauf, der die experimentellen Daten deutlich besser beschreiben kann als die ursprünglich angenommene Exponentialfunktion (grau). Zusätzlich schneidet die neue Beschreibung die Abszisse bei einem Umsatz von etwa 90%, also deutlich später als die Exponentialfunktion. Jedoch ist bei der Beschreibung der experimentellen Daten mithilfe der Gleichung (17) ein Anstieg der α_s -Werte bis zu einem Umsatz von etwa 50% mit anschließendem Abfall der Werte zu verzeichnen. Angenommen wird, dass der Verlauf ebenso wie die exponentielle Beschreibung monoton ist, weshalb der Anstieg bei kleinen Umsatzwerten unterdrückt werden soll. Das monotone Verhalten kann erzwungen werden, indem P_0 und P_{a0} , sowie P_1 und P_{a1} gleichgesetzt werden, woraus Gleichung (18) entsteht:

$$\alpha_s = \log_{n_c} \left(\frac{\left(1 + \exp\left(\frac{X - P_{a2}}{P_{a3}}\right) \right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{X - P_2}{P_3}\right) \right) \cdot n_c^{-\alpha_s^0}} \right) \quad (18)$$

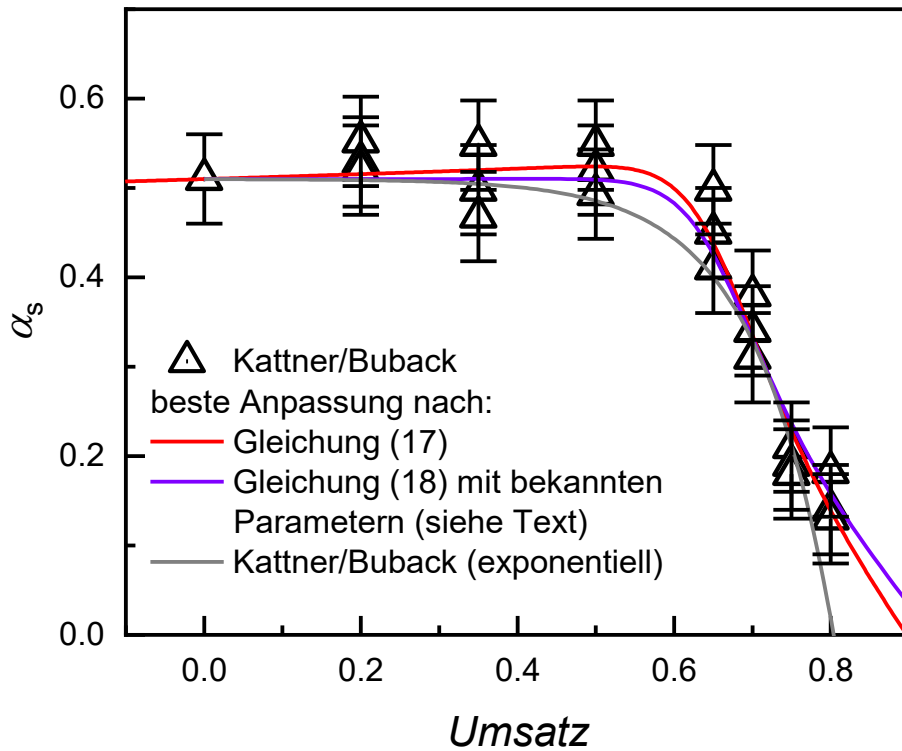


Abbildung 6: Variation von α_s mit dem Monomerumsatz für Styrolpolymerisationen in Masse. Die Dreiecke stellen Daten von KATTNER und BUBACK¹⁷ dar. Die Kurven wurden nach den in der Abbildung angegebenen Gleichungen berechnet.⁴⁷

Die Anzahl der Parameter wurde reduziert, indem die α -Parameter in die Verhältnisse gesetzt wurden, die in den Gleichungen (19) und (20) angegeben sind. Durch die Einsetzungen der Gleichungen in die Gleichung (18) verringert sich die Anzahl der Parameter auf drei.

$$P_{\alpha 2} = P_2 \cdot P_0 \quad (19)$$

$$P_{\alpha 3} = P_3 \cdot (1 + n_c^{-\alpha_s}) \quad (20)$$

Es wurden kMC-Simulationen von radikalischen VAc-Polymerisationen mit dem durch Gleichungen (1), (2), (15) und (18) gegebenen erweiterten Kompositmodell für k_t durchgeführt und P_1 , P_2 und P_3 durch Parametrisierung bestimmt.

Der Versuch die Parameter händisch abzuschätzen hat gezeigt, dass diese Vorgehensweise zu aufwendig ist, sodass die Parametrisierung automatisiert ablief. Allerdings haben vorläufigen Simulationen gezeigt, dass bei der VAc-Polymerisation im Lösemittel kleine P_3 -Werte zu bimodalen Molmassenverteilungen führen, wodurch sehr kleine P_3 -Werte bei der Parametrisierung ausgeschlossen werden konnten. Wie oben bereits beschrieben führt eine Vergrößerung der P_3 -Werte zu einer Verbreiterung des Sigmoidbereichs, was mit einer Verschmälerung des Plateaubereichs einhergeht. Das bedeutet, dass bei hohen P_3 -Werten, welche in dem System erforderlich sind, der Plateaubereich wegfällt. Daher kann die Beschreibung der $k_t^{1,1}$ -Entwicklung ohne den Parameter P_1 erfolgen, da dieser den Plateaubereich dominiert, aber für die Beschreibung des Sigmoidbereichs weniger wichtig ist. Wie in Abbildung 7 zu sehen ist, ist es möglich, die $k_t^{1,1}$ -Funktion zu beschreiben, ohne P_1 zu verwenden, wenn der Plateaubereich wegfällt. Daher wird der Parameter auf $P_1 = 0$ gesetzt, wodurch sich eine weitere Verringerung der Parameteranzahl auf zwei ergibt.

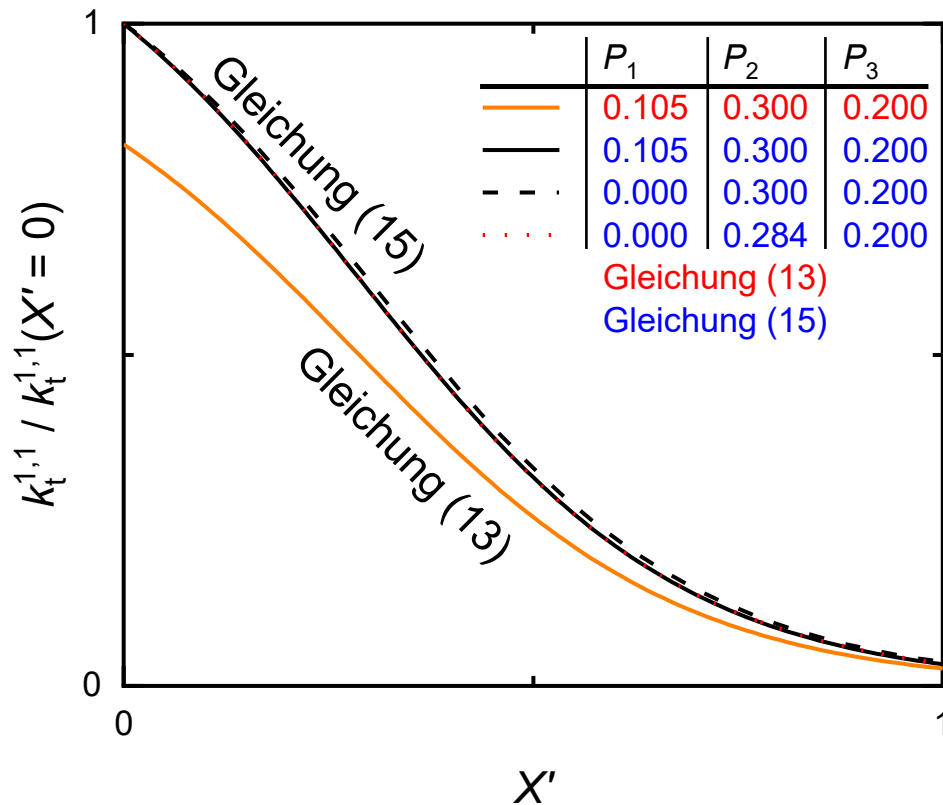


Abbildung 7: $k_t^{1,1}/k_t^{1,1}(X' = 0)$ -Kurven gegen den Feststoffgehalt aufgetragen, berechnet mit unterschiedlichen Gleichungen. Nur die orangene Kurve ist mit Gleichung (13) berechnet. Alle anderen Kurven wurden mit Gleichung (15) erstellt. Die orangene Kurve zeigt, dass der erforderliche y-Achsenabschnitt von 1 nicht gewährleistet ist, sodass Gleichung (13) für die Parametrisierung ungeeignet ist. Der Vergleich der schwarzen Kurven untereinander deutet an, dass P_1 nur wenig zur Kurvenbeschreibung im Sigmoidbereich beiträgt. Die rote gepunktete Kurve verdeutlicht, dass unter den gegebenen Umständen P_1 unnötig ist, um die schwarz durchgezogene Kurve zu beschreiben.

Es ist bekannt, dass das Lösemittel einen Einfluss auf den Initiatorzerfallskoeffizienten k_d haben kann.⁷⁶ Ebenso wird angenommen, dass das Lösemittel auch einen Einfluss auf die Initiatoreffektivität f hat.⁷⁷ Das beschriebene Modell für den Feststoffeinfluss auf k_t beeinflusst die Radikalbilanz, die durch die Radikalkonzentration maßgeblich beeinflusst wird. Weil die Radikalkonzentration einen Einfluss auf die Terminierungsgeschwindigkeit hat und der Zerfall und die Effizienz einen Einfluss auf die Radikalkonzentration haben, wird als zusätzlicher

Parameter die Initiatoreffektivität f in Stellvertretung für die Kombination von f und k_d in die automatische Parameteroptimierung eingesetzt.⁴⁷ Damit steigt die Parameteranzahl auf drei.

Automatisierte Parametrisierung des k_t -Modells

Grundsätzlich können alle experimentellen Daten, auf die die Polymerisation einen direkten Einfluss hat, als Referenzwerte für die automatisierte Parametrisierung verwendet werden. Allerdings wurden hier nur die Feststoffwerte und die Restmonomerkonzentrationen, welche in Feststoffwerte umgerechnet wurden, eingesetzt. Der Grund dafür ist, dass die Molmassenverteilungen aufgrund der Messmethode nicht ganz vollständig sind. Die Dreifachbestimmung der Molmassenverteilungen liefert absolute Molmassen, die sich für den Vergleich mit den Simulationsdaten ausgezeichnet eignen. Jedoch sind sehr kleine Molmassen in den experimentellen Verteilungen nicht dargestellt, weil bei der Dreifachdetektion die Messwerte aller Detektoren benötigt wird. Wie in Abbildung 8 zu erkennen, liefert der Lichtstreuendetektor im kleinen Molmassenbereich keine Messwerte mehr. Dieser Molmassenbereich ist durch die Simulationen jedoch problemlos darstellbar, sodass sich die mittleren Massen einer Molmassenverteilung M_n und M_w von den experimentellen Daten unterscheiden, selbst wenn eine simulierte und eine experimentelle Molmassenverteilung im darstellbaren Bereich deckungsgleich wären. Daher wird der Vergleich der Molmassenverteilungen als Referenz nur optisch vorgenommen, um Parameter, die bei der Parametrisierung nahezu gleichwertig in Bezug auf die Referenzkriterien sind, zusätzlich zu validieren, um den bestmöglichen Parametersatz zu erhalten, der alle experimentellen Daten abdeckt. Die automatisierte Parametersuche wurde mit einem METROPOLIS-HASTINGS-Algorithmus^{78,79} durchgeführt, der bereits in einer leicht modifizierten Version verwendet wurde.^{80,81} Es gibt eine Vielzahl anderer Ansätze um Parameter zu optimieren, die durchaus effizienter ein gesuchtes Minimum finden können. Jedoch empfiehlt sich hier die gewählte Vorgehensweise, da durch den METROPOLIS-HASTINGS-Algorithmus (und abgewandelte Formen) lokale Minima verlassen werden können, wodurch eine Abrasterung eines vorher abgegrenzten Parameterraums möglich ist.⁸² Wie oben angedeutet, hat sich der Algorithmus bei anderen Problemstellungen bewährt.

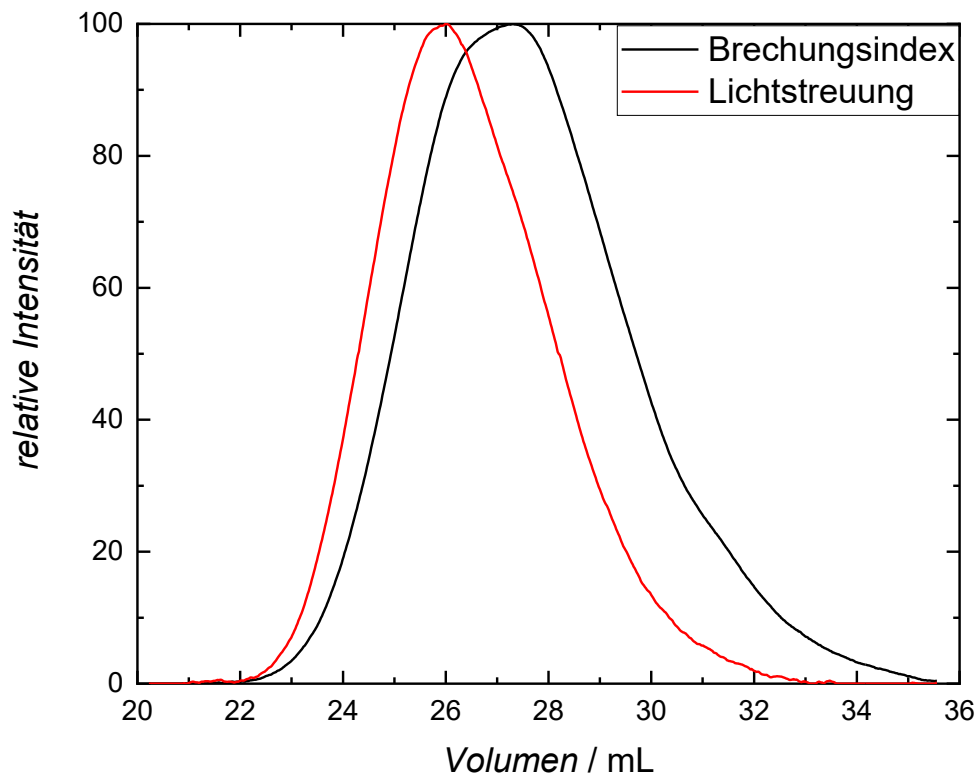


Abbildung 8: Elutionskurve einer Molmassenverteilung mit Dreifachdetektion. Gezeigt sind die Signale des Brechungsindex- und eines Lichtstreudetektors. Ab einem Volumen von etwa 34 mL liefert der Lichtstreudetektor ein Signal, welches sich nicht vom Rauschen abhebt.

Bevor der eigentliche Algorithmus beginnt, wird ein Grundzustand mithilfe von vorgegebenen Parametern* erzeugt, indem die kMC-Simulationen mit den Eingabedaten durchgeführt werden. Ausgehend von diesem aktuellen Zustand (gekennzeichnet mit dem Index 0), wird ein neuer Parametersatz erzeugt, indem die Parameter zufällig geändert werden (in Anlehnung an einen evolutionären Algorithmus als „Mutation“ bezeichnet, Abbildung 9). Mit dem neuen Parametersatz wird ein Testzustand erzeugt (gekennzeichnet mit dem Index 1), der diesen Satz repräsentiert. Die Simulationsergebnisse beider Zustände werden mit den experimentellen

* Beispiel für Parameter:

$\sigma = 0.005$		f	P_2	P_3
Startwerte	→ Grundzustand	0.102	0.100	0.170
Grenzwerte (Mutation)	Minimum	0.100	0.050	0.080
	Maximum	0.400	0.500	0.200

Ergebnissen verglichen, indem die Summen der quadrierten Differenzen zwischen den simulierten und den experimentellen Daten $diff^2$ gebildet werden. Diese Summen werden miteinander verglichen ($diff_0^2$ = quadrierte Differenz des Ausgangszustands; $diff_1^2$ = quadrierte Differenz des Testzustands), woraus sich folgende Abfrageergebnisse und -antworten ergeben:

1. $diff_1^2 < diff_0^2$: Testzustand akzeptiert.
2. $diff_1^2 > diff_0^2$: Bewertung nach dem HASTINGS-Kriterium:⁷⁹
 - a. $diff_0^2 / diff_1^2 > \text{Zufallszahl } r$ ($0 \leq r \leq 1$): Testzustand akzeptiert
 - b. $diff_0^2 / diff_1^2 < \text{Zufallszahl } r$ ($0 \leq r \leq 1$): Testzustand endgültig abgelehnt

Sollte ein Testzustand akzeptiert werden, so ersetzt er den aktuellen Zustand. Dieser Fall tritt immer ein, wenn der Testzustand „besser“ ist als der aktuelle Zustand. Aber auch ein Testzustand mit höheren $diff^2$ -Werten wird akzeptiert, wenn eine Zufallszahl r unterhalb des Quotienten $diff_0^2 / diff_1^2$ liegt. Aus dem genannten Quotienten ergibt sich, dass die Akzeptanz steigt, je „besser“ der Testzustand ist. Das beschriebene HASTINGS-Kriterium erlaubt es ein lokales Minimum der $diff^2$ -Werte zu verlassen, sodass das globale Minimum gefunden werden kann.⁷⁹ Wenn alle Schritte durchgeführt sind, wird aus dem aktuellen Zustand ein neuer Parametersatz erzeugt und die Schritte beginnen von vorne. Alle Schritte werden so lange wiederholt, bis der Benutzer des Programms dieses abbricht. Für ein besseres Verständnis ist der Algorithmus schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

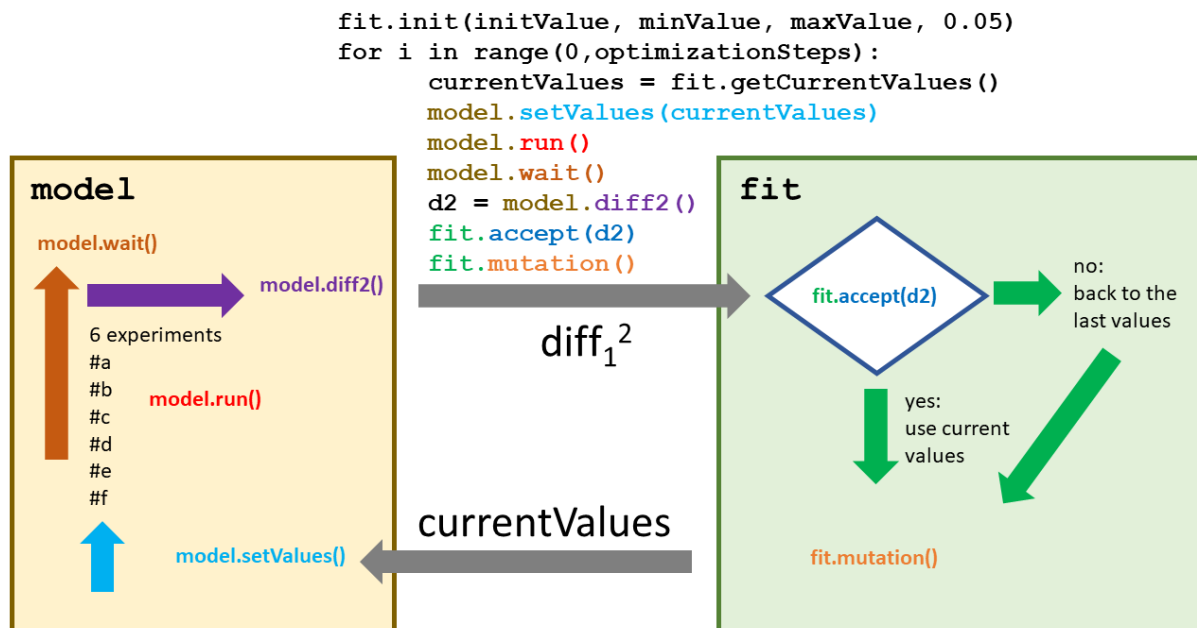


Abbildung 9: Schema der automatisierten Parameteroptimierung. Der Algorithmus ist in zwei Klassen organisiert: „model“ (links) und „fit“ (rechts). Aufgabe von „model“: Die aktuellen Werte (`currentValues`) des k_t -Modells werden an das kinetische Modell weitergegeben und alle Simulationen werden gleichzeitig und parallelisiert durchgeführt. Aufgabe von „fit“: die Simulationsergebnisse werden mit denen aus dem letzten Lauf verglichen und akzeptiert oder verworfen. Vor dem nächsten Lauf findet eine Mutation statt.⁴⁷

Durch eine GAUß'sche Dichteverteilung kann die Auslenkung der Parameteränderung bei der Mutation kontrolliert werden. Durch die Änderung des σ -Wertes wird der Grad der Parameteränderung bestimmt, was es ermöglicht den vorgegebenen Parameterraum grob bzw. engmaschig abzutasten. Dadurch können durch eine grobe Abrasterung gute Startwerte gefunden werden, die durch eine engmaschige Abtastung optimiert werden können.

Zu beachten ist, dass ein Zustand aus den Simulationsergebnissen aller sechs Rezepturen besteht (siehe Abbildung 9), was bedeutet, dass der gefundene Parametersatz, der im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die gegebenen Reaktionsbedingungen (Anfangskonzentration, Dosierstrategie, Temperaturprofil) gleichermaßen gut beschreibt. Dabei sei hier darauf hingewiesen, dass die Anfangskonzentrationen und Dosierstrategien der sechs gegebenen Experimente sich stark voneinander unterscheiden, was wiederum bedeutet, dass der gefundene Parametersatz über einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen parametrisiert wurde.

I|1.2 Simulationen

Bei einer Semi-Batch-Polymerisation werden Monomer, Initiator und Lösungsmittel dem Reaktor kontinuierlich (nach Dosierungsprofil) hinzudosiert. In der vorgestellten Simulation erfolgt die Zugabe der Komponenten schrittweise in Intervallen von 10 s, indem die Anzahl der Moleküle jeder dem Reaktor zugeführten Komponente erhöht wird. Da kMC-Simulationen auf der Anzahl der jeweiligen Spezies und nicht auf den Konzentrationen basieren, ist die Aktualisierung des Kontrollvolumens V_{MC} für Semi-Batch-Prozesse unerlässlich. Aufgrund der Änderung des Kontrollvolumens und des Temperaturprofils müssen die stochastischen Reaktionskoeffizienten des kMC-Modells während der gesamten Polymerisation kontinuierlich neu berechnet werden.

Die Zugabe von Molekülen ist mit einer Vergrößerung des Kontrollvolumens verbunden, das bei jedem Dosierschritt aus den bekannten Dichten (siehe Anhang) als Funktion der Temperatur aller Komponenten berechnet wird. Dabei wird von einer idealen Mischung ausgegangen. Außerdem wird die Volumenkontraktion während der Polymerisation, die durch die höhere Dichte des Polymers im Vergleich zum Monomer verursacht wird, auf der Grundlage des Anstiegs des Feststoffgehalts zwischen den letzten beiden Dosierungsschritten berechnet. Dieser zusätzliche Schritt führt zu einer realitätsnahen Darstellung der Experimente ohne dass die Simulationszeit erheblich ansteigt, da durch die unumgänglichen oben genannten Gründe eine Neuberechnung des Volumens und der Reaktionskoeffizienten ohnehin stattfinden muss. Bei dieser Arbeit wurde sich bewusst dazu entschieden, das Kontrollvolumen V_{MC} während der Reaktion zu vergrößern, obwohl dadurch die Rechenzeit ansteigt. Im Gegensatz zu der hier gewählten Vorgehensweise wurden in der Literatur „einfachere“ Verfahren gewählt. Beispielsweise wurde die Semi-Batch-Fahrweise implementiert, ohne das Kontrollvolumen zu verändern.⁸³ In einem anderen Ansatz wird empfohlen, die Addition von Molekülen, ausgelöst durch die Semi-Batch-Fahrweise, über eine Reaktion 0. Ordnung zu organisieren.⁸⁴ Auch gegen diesen Ansatz wurde sich bewusst entschieden. Grund dafür ist die Rechenzeiterparnis, die sich dadurch ergibt, alle Systemkorrekturen gleichzeitig in Intervallen durchzuführen.

I|2 Simulationsergebnisse

Der beste gefundene Parametersatz für die Beschreibung von k_t mit steigendem Feststoffgehalt setzt sich aus:

- $P_2 = 0.109$,
- $P_3 = 0.170$,
- und $f = 0.102$

zusammen. Dabei ist vor allem die gefundene Initiatoreffektivität von $f = 0.102$ unerwartet gering. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist die parametrisierte Initiatoreffektivität als eine Korrektur der Radikalbilanz anzusehen. Die Radikalkonzentration wird vom Initiatorzerfallskoeffizienten und der Effektivität beeinflusst.

Ein Grund, weshalb die „echte“ Initiatoreffektivität niedriger ausfällt als es in der Literatur berichtet wird (0.4⁸⁵), ist die Fähigkeit des Lösemittels Methanol Wasserstoffbrücken auszubilden. Daher ist anzunehmen, dass der Käfigeffekt stärker ausfällt, als in einem unpolaren Lösemittel wie Ethylen, für das die Effektivität unter Hochdruckbedingungen bestimmt worden ist.⁸⁵ Ein Anhaltspunkt, dass die Effektivität stark beeinträchtigt wird, liefert die Arbeit von ZHANG.⁸⁶ Bei dieser Studie wurden VAc-Polymerisationen in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt, um den Initiierungsmechanismus mithilfe von ESI-MS-Spektren zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei dem Initiierungsmechanismus von *t*BPP bei einer VAc-Polymerisation im Lösemittel Methanol das Lösemittelradikal eine entscheidende Rolle spielt. Bei dem Zerfall des Initiators wird instantan Kohlenstoffdioxid frei, wodurch die primären Zerfallsprodukte das *tert*-Butyl-Radikal und das *tert*-Butoxyl-Radikal sind.⁸⁷ Das *tert*-Butoxyl-Radikal zerfällt schnell noch weiter in ein Methylradikal unter der Erzeugung von Aceton.⁸⁷ Sowohl die ESI-MS-Daten, als auch die Verifizierung durch NMR-Analysen zeigen, dass der initiiierende Anteil an Lösemittelradikalen den Anteil an *tert*-Butoxyl-Radikalen und dessen Zerfallsprodukt bei weitem übersteigt. Daher ist anzunehmen, dass von dem *tert*-Butoxyl-Radikal oder dem Methylradikal eine Übertragung auf das Lösemittel stattfindet. Deshalb ist es schwierig abzuschätzen, wie hoch der Anteil an initiiierenden Radikalen ist, welche tatsächlich zur Initiierung beitragen.

Die ermittelte Initiatoreffektivität ist also eine scheinbare Effizienz, die nur den echten Wert darstellt, sollte der Zerfallskoeffizient in dem gegebenen Lösemittel korrekt sein. Daher sollte der Einfluss der Lösemittelumgebung separat untersucht werden.⁸⁸

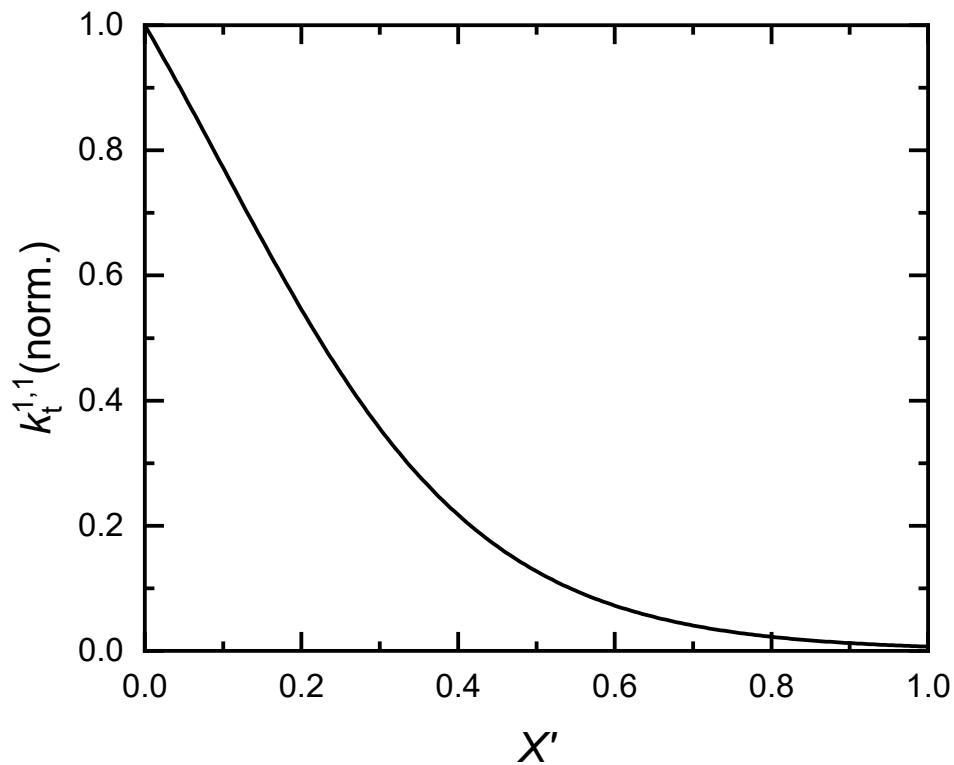


Abbildung 10: Änderung von $k_t^{1,1}$ mit zunehmendem Feststoffgehalt, berechnet mit Gleichung (18) und dem oben angegebenen Parametersatz.

Abbildung 10 zeigt die normierte $k_t^{1,1}$ -Kurve mit zunehmendem Feststoffgehalt, die sich beim Einsetzen der bestimmten Parameter ergibt. Bei dem Kurvenverlauf der $k_t^{1,1}$ -Entwicklung ist die erwartete sigmoidale Form nur schwer erkennbar und unterscheidet sich dadurch stark von der des Styrolsystems. Dieser Unterschied ist nicht unerwartet, weil das beschriebene Modell für eine andere Art von Monomer parametrisiert wurde und weil die Polymerisation im Lösemittel und nicht in Masse stattfand.

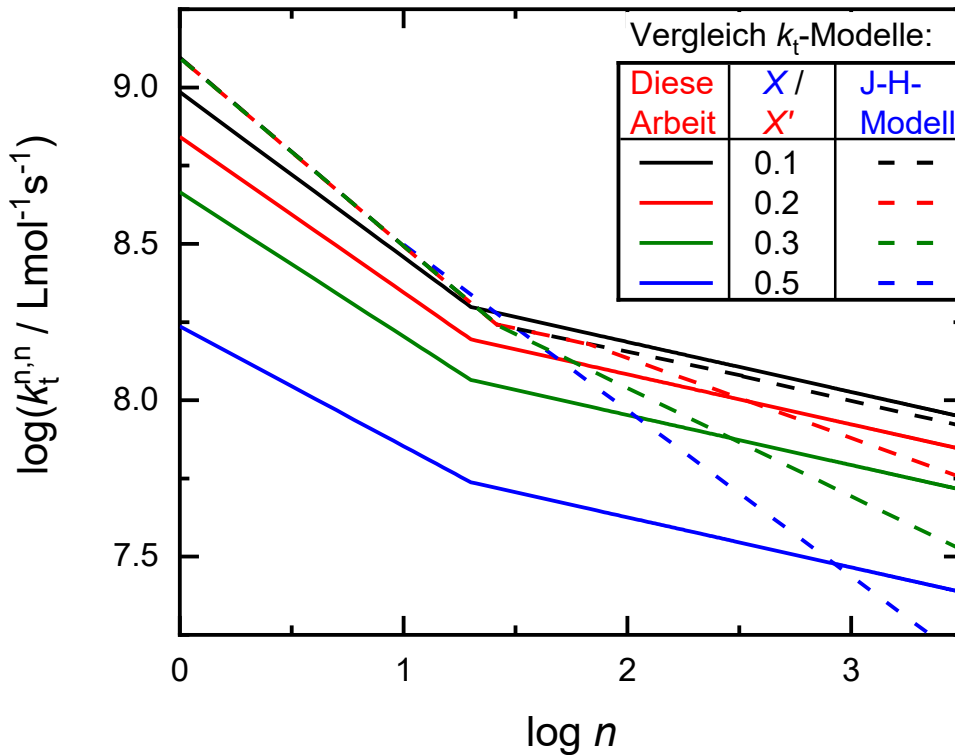


Abbildung 11: $\log(k_t^{n,n})$ - $\log(n)$ -Diagramm bei verschiedenen Umsätzen bzw. Feststoffgehalten. Durchgezogene Linien: k_t -Modell nach KATTNER et al.¹⁷ mit optimierten Parametern für die freie radikalische VAc-Polymerisation in Methanol. Gestrichelte Linien: k_t -Modell nach JOHNSTON-HALL et al.⁴⁸

In Abbildung 11 ist das k_t -Modell nach KATTNER et al.¹⁷ mit den eingesetzten Parametern für die freie radikalische VAc-Polymerisation in Methanol⁴⁷ dem k_t -Modell nach JOHNSTON-HALL et al. (J-H-Modell) für die kontrolliert radikalische VAc-Polymerisation in Substanz⁴⁸ gegenübergestellt. Der erste Unterschied der beiden Modelle ist, dass in dem eingesetzten Modell der Kurzkettenbereich der Funktion mit dem Feststoffgehalt abnimmt, während dieser Bereich bei dem J-H-Modell konstant ist. Der zweite grundlegende Unterschied besteht darin, dass das in dieser Arbeit verwendete Modell durch einen Zusammenschluss aus zwei Bereichen, dem Kurz- und dem Langkettenbereich, gebildet wird, während das J-H-Modell aus drei Bereichen besteht, wobei die Übergangskettenlänge des dritten Bereichs, dem Gel-Bereich, mit dem Umsatz zu kleineren Kettenlängen verschoben wird. Dieses Verhalten des J-H-Modells führt dazu, dass sobald die Übergangskettenlänge für den dritten Bereich unter n_c sinkt,

die $\log(k_t^{n,n})$ -Kurve kurzzeitig oberhalb der Werte für $X = 0$ entlangführt. Dieses Verhalten ist physikalisch nicht sinnvoll, vor allem, weil dem Kurzketten- und dem Gel-Bereich die Translationsdiffusion als Ursache der Begrenzung zugeordnet wird.⁴⁸ Somit würde angedeutet werden, dass die Translationsdiffusion mit steigender Viskosität in Bereichen des Kurzkettenbereichs schneller wird. Dieses Verhalten ist für eine kontrolliert radikalische Polymerisation nicht von Bedeutung, weil der Umsatz mit der Kettenlänge einhergeht, welche für alle Polymere annähernd gleich ist, wodurch das Modell für solche Polymerisationen geeignet ist, was durch Simulationen mit diesem Modell von DE RYBEL et al.⁸⁹ bewiesen werden konnte. Bei der FRP sind die Kettenlängen der wachsenden Radikale aber weitaus stärker verteilt, sodass während der gesamten Reaktion immer kurze Ketten in hoher Anzahl existieren, weshalb sich das Modell für diese Art der Polymerisation nicht eignet. Dennoch kann eine große Ähnlichkeit der beiden Beschreibungen festgestellt werden: die Werte für $k_t^{n,n}$ fallen bei beiden Beschreibungen im Langkettenbereich mit steigendem Umsatz bzw. Feststoffgehalt ab, während sich die $k_t^{n,n}$ -Werte bei allen gezeigten Umsätzen/Feststoffgehalte bei einem $\log n$ -Wert zwischen 2.5 und 3 schneiden (Ausnahme $X/X' = 0$).

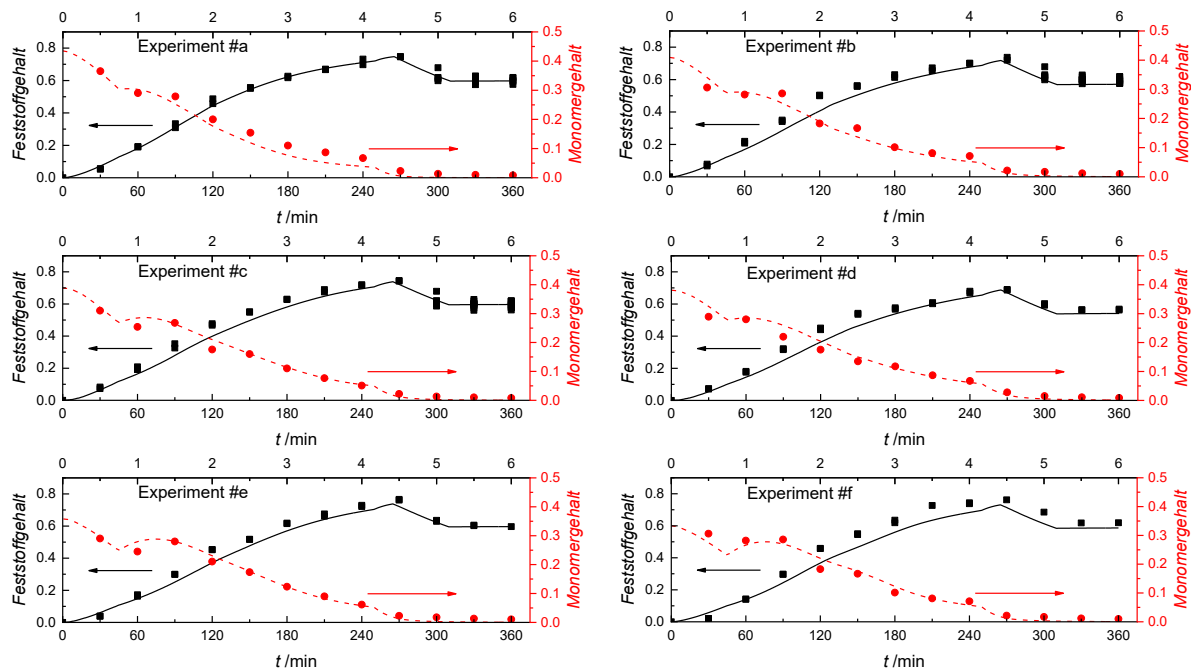


Abbildung 12: Vergleich der experimentellen und simulierten Feststoff- und Monomergehalte in der Reaktionsmischung bei den angegebenen Reaktionszeiten. Schwarze Quadrate: experimenteller Feststoffgehalt; rote Kreise: experimenteller Monomergehalt; durchgezogene schwarze Linien: simulierter Feststoffgehalt, gestrichelte rote Linien: simulierter Monomergehalt.

Die kMC-Simulationen wurden mit dem in Abbildung 3 gezeigten kinetischen Modell mit der Behandlung der Terminierungskinetik, wie sie mit den Gleichungen (15), (18), (19) und (20) beschrieben ist, durchgeführt. Die verwendeten Anfangskonzentrationen und Dosierungsstrategien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Simulationsergebnisse für den Feststoff- und Restmonomergehalt sind in Abbildung 12 den experimentellen Ergebnissen für den Vergleich gegenübergestellt. Der Vergleich der zeitlichen Veränderung der beiden Gehalte zeigt, dass die experimentellen Daten aller sechs Varianten hervorragend mit dem Modell beschrieben wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass das verwendete kinetische Modell auf Grundlage von Literaturdaten und der etablierten Beschreibung der diffusionskontrollierten Terminierung das experimentelle Reaktionssystem sehr gut beschreiben kann. Außerdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Radikalbilanz in dem simulierten Reaktionssystem in der richtigen Größenordnung ist um die experimentellen Daten korrekt zu beschreiben, weil der Monomerumsatz und daher auch der Feststoffgehalt eine Funktion der Radikalkonzentration sind. Die Radikalbilanz ergibt sich aus der Initiatorzerfalls-, der

Terminierungskinetik und der Initiatoreffektivität, sodass die ermittelte Initiatoreffektivität, zumindest als scheinbare Effektivität, als korrekt angenommen werden kann. Der Reaktionsverlauf nach einer Anfangsphase wird vor allem von den Parametern P_2 und P_3 bestimmt, wodurch eine Absenkung des Terminierungskoeffizienten verursacht wird, der einen Anstieg der Radikalkonzentration zur Folge hat, was wiederum zu einem stärkeren Anstieg des Feststoffgehalts führt.

Die Radikalkonzentration hat ebenso einen Einfluss auf die Kettenlänge der entstehenden Polymere und beeinflusst somit die Molmassenverteilung. Zur weiteren Verifizierung des kinetischen Modells, einschließlich des k_t -Modells, wurden in Abbildung 13 die simulierten Molmassenverteilungen mit den experimentellen verglichen.

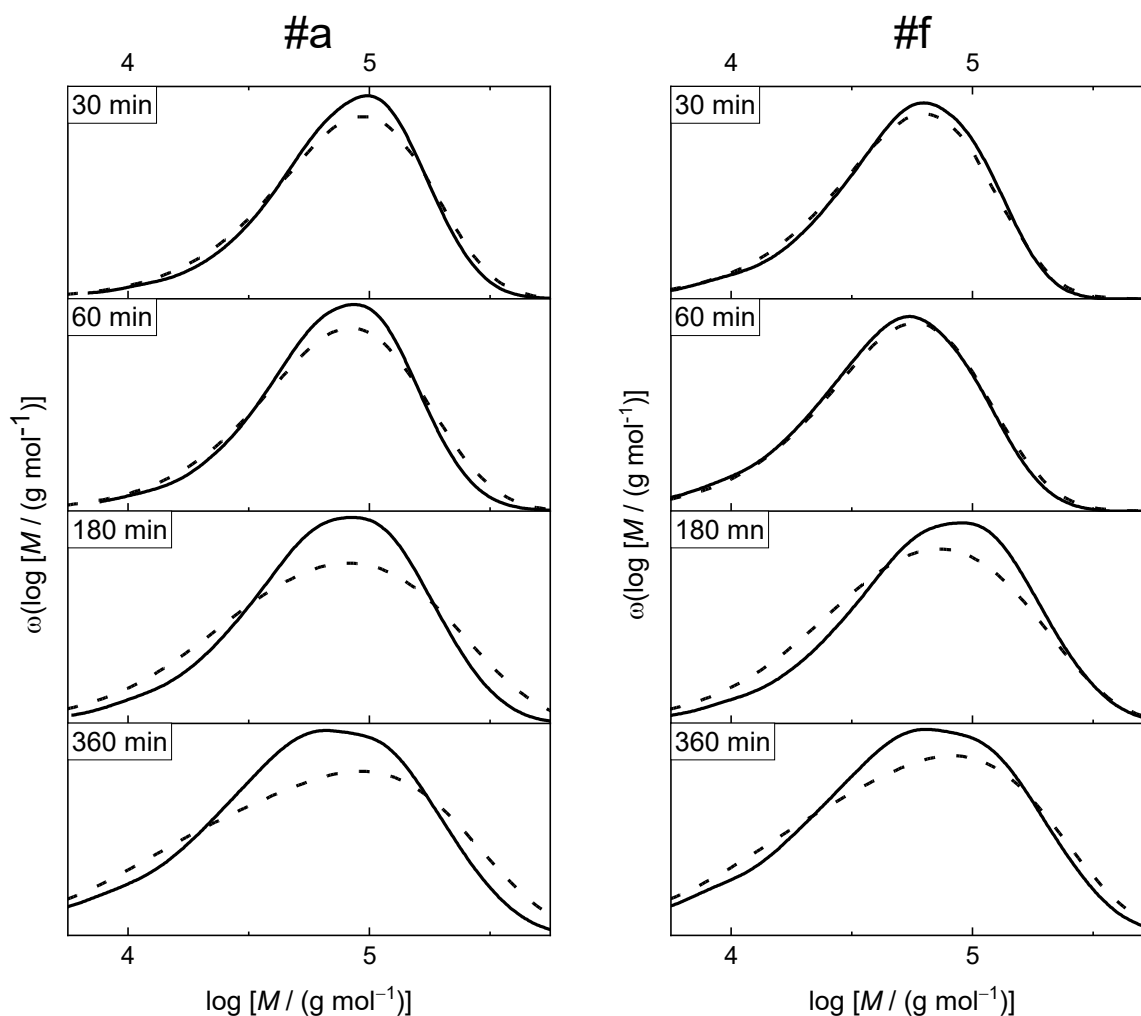


Abbildung 13: Vergleich der experimentellen und simulierten Molmassenverteilungen bei verschiedenen Reaktionszeiten. Durchgehende Linien: experimentelle Verteilungen; gestrichelte Linien: simulierte Verteilungen.⁴⁷

In Abbildung 13 sind die experimentellen und die simulierten Molmassenverteilungen zu verschiedenen Reaktionszeiten für die Rezeptur #a und #f gezeigt. Diese beiden Experimente unterscheiden sich in den Anfangskonzentrationen und dem Dosierprofil am meisten voneinander und bilden daher die Weite der gegebenen Reaktionsbedingungen in Stellvertretung aller Experimente ab. Vergleiche für die Experimente #b bis #e sind im Anhang zu finden. Die simulierten Verteilungen (gestrichelte Linien) zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Verteilungen (durchgezogene Linien) über den gesamten Reaktionszeitraum. Die Verteilungen bis zu einem Zeitpunkt von 60 min sind nahezu

deckungsgleich und können daher als ideal bezeichnet werden. Zu späteren Zeitpunkten werden die simulierten Verteilungen im Vergleich zu den experimentellen Verteilungen etwas zu breit, während die Peakmaxima noch gut dargestellt werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Verteilungen über nur zwei log M -Einheiten dargestellt werden, sodass die Abweichung der Verteilungen größer wirkt, als sie in Wahrheit ist. Ein Hinweis darauf, dass das Reaktionssystem ausgezeichnet beschrieben ist, ist in den Positionen der Peakmaxima zu erkennen. Als Beispiel sei hier der Versuch #f genannt: das Peakmaximum wandert am Anfang der Reaktion durch die Verringerung der Monomerkonzentration zu kleineren Molmassen, was durch die Simulation gut beschrieben wird. Nach der Anfangsphase wird Monomer nachdosiert, wodurch dem Monomerkonzentrationsabfall etwas entgegengewirkt wird. Durch die entstandene Feststoffkonzentration (Polymer und Makromonomer) gewinnt sowohl die Viskositätsänderung als auch die Verzweigungsbildung an Bedeutung. Das hat zur Folge, dass das Peakmaximum zu höheren Molmassen wandert, was von der Simulation ebenfalls gut abgebildet werden konnte.

Das oben beschriebene Verhalten in den Molmassenverteilungen verdeutlicht, wie komplex die verschiedenen Dosierstrategien sind. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die Änderung der Konzentrationsanteile eine Verschiebung des Siedepunktes zur Folge hat, wodurch sich die Temperatur unter Rückfluss über eine Spanne von etwa 10 °C während der Reaktion änderte. Das zeigt, dass die Arrheniusbeziehungen der Reaktionen, die im System enthalten sind, korrekt abgebildet werden konnten. Somit ist das gesamte kinetische Modell als sehr robust anzusehen und deckt eine große Weite an industriell wichtigen Reaktionsbedingungen ab.

I|3 Fazit Teil I

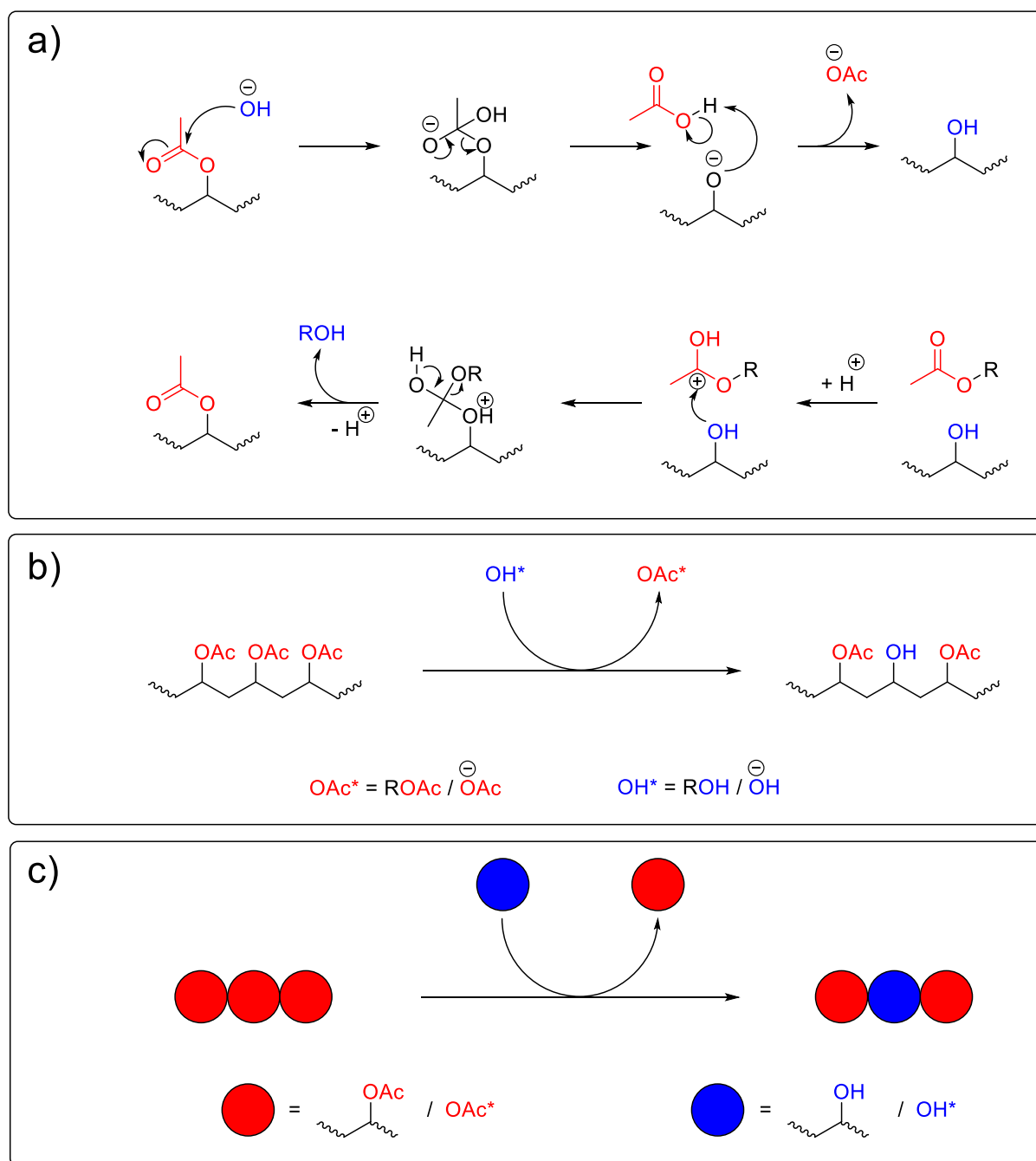
Die Semi-Batch-Reaktionsführung und die Rückflussbedingungen der betrachteten Polymerisationen führten zu zwei Fragestellungen in Bezug auf die Modellierung mit Monte-Carlo-Methoden. Erstens ist die Zugabe von Molekülen mit einer Zunahme des Kontrollvolumens während des gesamten Prozesses verbunden. Zweitens ist die sich ständig ändernde Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mit einer sich ständig ändernden Reaktionstemperatur verbunden. Beide Aspekte beeinflussen die kMC-Simulationen, da die stochastischen Geschwindigkeitskoeffizienten und dadurch die Reaktionswahrscheinlichkeiten bei jedem Zeitschritt neu berechnet werden müssen. Alle benötigten kinetischen Koeffizienten waren mit Ausnahme von k_t in der Literatur verfügbar. Da es sich bei der Terminierung um eine diffusionskontrollierte Reaktion handelt, wurde in dem entwickelten kinetischen Modell sowohl der Einfluss der Kettenlänge als auch der des Feststoffgehalts berücksichtigt. Um die Kettenlängenabhängigkeit von k_t zu berücksichtigen, wurde das in der Literatur beschriebene Kompositmodell verwendet. Da für Vinylacetat keine Informationen über die Variation von k_t mit dem Umsatz oder dem Feststoffgehalt für die freie radikalische Polymerisation vorlagen, wurde analog zu Styrol ein Modell eingeführt, das auf drei Parametern basiert. Diese Parameter wurden durch eine automatisierte Parametrisierung unter Verwendung der experimentell abgeleiteten Feststoff-Zeit-Daten aus den Polymerisationsexperimenten mit unterschiedlichen Dosierungsstrategien bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der METROPOLIS-HASTINGS-Algorithmus angewendet. Das kinetische Modell, einschließlich des in dieser Arbeit entwickelten Terminierungsmodells, beschreibt die experimentellen Daten sehr gut, trotz der Tatsache, dass der Feststoffgehalt, die Temperatur und das Reaktionsvolumen sich während der Semi-Batch-Polymerisation ständig änderten. Die Simulationsergebnisse wurden durch den Vergleich mit experimentell ermittelten Molmassenverteilungen verifiziert. Die Analyse der im Simulationsprozess erzeugten Polymermoleküle liefert detaillierte Einblicke in die Polymermikrostruktur. So kann der Verzweigungsgrad, die Anzahl der Verzweigungspunkte pro Kette und die Art der Verzweigungspunkte, oder auch die Längen der Nebenketten aus den virtuellen Polymeren abgeleitet werden. Zur Verifizierung der Anzahl der hydrolysierbaren Ketten kann die Hydrolyse der Produkte verwendet werden, welches das Thema des zweiten Simulationsteils dieser Arbeit ist.

II|Simulationsteil II – Hydrolytionssimulationen

II|1 Einleitung und Grundlagen des 2. Simulationsteils

Über die Hydrolyse von pVAc ist bereits vieles bekannt. Bei der Reaktion wird die Estergruppe von der Polymerkette getrennt und durch eine Alkoholgruppe ersetzt. Historisch bedingt wird aufgrund der Seifenherstellung eine solche Reaktion auch Verseifung genannt. Die Reaktion kann sowohl säure- als auch basekatalysiert durchgeführt werden, wobei der Einsatz einer basischen Reaktionslösung der klassische Reaktionsweg ist.^{3,90} Bei der basischen Reaktion wird der Carbonylkohlenstoff der Acetatgruppe nukleophil von einer OH-Gruppe angegriffen. Im Anschluss wird ein Acetat bzw. Essigsäure abgespalten, sodass mit einem zusätzlichen Proton eine Alkoholgruppe am Polymer verbleibt (Schema 3 a oben). Dabei ist es unerheblich, ob die OH-Gruppe mit einem Alkoholrest verbunden ist, oder ob es sich bei der Gruppe um ein Hydroxyanion handelt, welches durch den Zerfall einer Base entstanden ist. Handelt es sich bei dem Nukleophil, das den Angriff durchführt, um einen Alkohol, wird von einer Alkoholyse gesprochen. Die Verseifung des einen Reaktanden bedeutet die Acetylierung des anderen Reaktanden. In Schema 3 a) unten ist die sauer katalysierte Acetylierungsreaktion gezeigt. Durch die Addition eines Protons an den Carbonylsauerstoff wird der Carbonylkohlenstoff elektrophiler, sodass der Angriff der Alkoholgruppe erleichtert wird. Durch die Eliminierung des Alkohols verbleibt ein Acetatsubstituent an der Polymerkette. Bei den beiden gezeigten Reaktionen wird deutlich, dass die Alkoholyse eines Acetats auch als die Acetylierung eines Alkohols angesehen werden kann.

Die Verseifungsreaktion von pVAc ist eine industriell sehr wichtige Reaktion, da die direkte Herstellung von Polyvinylalkohol (pVOH) durch Polymerisation nicht möglich ist. Der Polyalkohol findet viele Anwendungen im täglichen Leben und in der Industrie. Besonders interessant sind jedoch die Copolymere, da sie als Schutzkolloide in der Emulsions- und Suspensionspolymerisation aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität Bedeutung erlangt haben. Diese entstehen durch eine Teilverseifung des pVAc, wobei die Veränderung einer Wiederholeinheit im Polymer formal als ein Austausch der gesamten Wiederholeinheit angesehen werden kann (Schema 3b und c). So entstehen Copolymere ohne die Durchführung einer Copolymerisationsreaktion. Solche Copolymere werden ungeachtet des Hydrolysegrades (HG) als Polyvinylalkohol (pVA) bezeichnet.



Schema 3: Hydrolyse-/Verseifungs- und Acetylierungsreaktion. a) Reaktionsmechanismen: oben Verseifung durch den nukleophilen Angriff eines Hydroxidions (basisch); unten Acetylierung (sauer katalysiert). b) Bruttoreaktion: Trotz eines Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist nur der Austausch der Acetatgruppe durch die Alkoholgruppe am Polymerrückgrat im Produkt sichtbar. c) Schematischer Austausch der Wiederholeinheiten durch eine Verseifungsreaktion. Die Verseifung eines Reaktanden bedeutet die Acetylierung des anderen Reaktanden.

Die Eigenschaften von Polymeren können unter anderem von der Mikrostruktur abhängig sein. Das ist in dem Fall der Hydrolysereaktion von besonderem Interesse, da je nach Herstellungsverfahren die Produkte mehr oder weniger blockig sind. In diesem Zusammenhang bezieht sich der Begriff „blockig“ darauf, ob die entstehenden Polymere als Blockcopolymere oder als statistische Copolymere bezeichnet werden können. Als Maßeinheit für die Blockigkeit wird der Blockcharakter η eingeführt (Gleichung 20), bei dem das Verhältnis der „Nachbarschaftsgruppen“ (Abbildung 14 links oben) in Bezug auf den Hydrolyse- und den Acetylierungsgrad genutzt wird.⁹¹ Da die Verseifungsreaktion „regioselektiv“ stattfindet, während die Acetylierungsreaktion ortsunabhängig ist, kann, um ein möglichst blockiges Produkt zu erhalten, das Vinylacetat polymerisiert und im Anschluss bis zum gewünschten *HG* verseift werden. Ein statistisches Copolymer wird dann durch die vollständige Hydrolyse von pVAc mit anschließender Reacetylierung bis zum gewünschten Acetylierungsgrad erhalten (Schema 4).⁹¹

$$\eta = \frac{(\text{OH}, \text{OAc})}{2 (\text{OH}) (\text{OAc})} = \frac{1}{l_{\text{OH}} (1 - HG)}$$

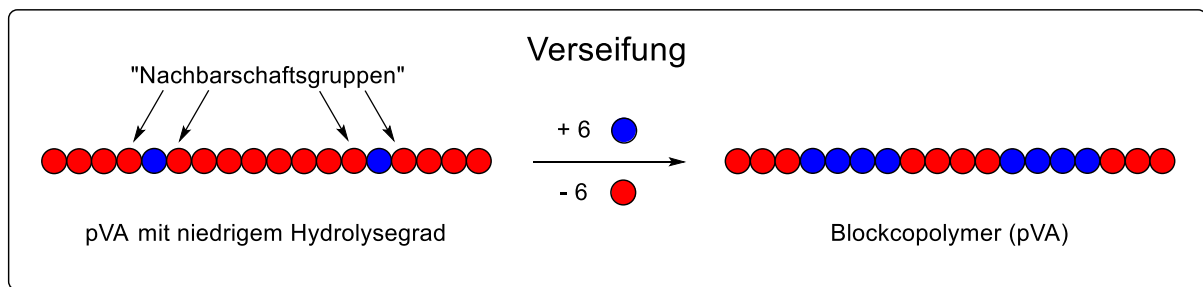
(OH,OAc): Anteil der Wechsel von Vinylalkohol auf Vinylacetat (im Polymer)
oder umgekehrt (21)

(OH): Anteil von Alkoholgruppen im Polymer

(OAc): Anteil von Acetatgruppen im Polymer

l_{OH} : durchschnittliche Länge der OH-Blöcke im Polymer

Herstellung von blockigem pVA



Herstellung von statistischem pVA

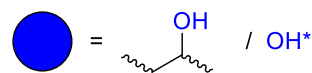
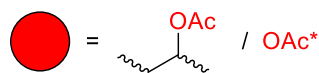
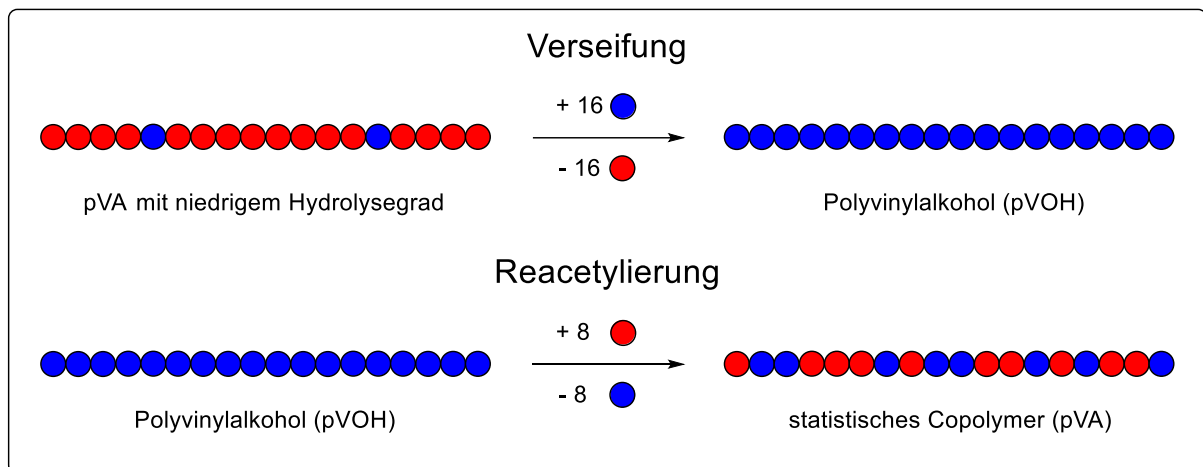


Abbildung 14: Herstellung von pVA als Blockcopolymer oder als statistisches Copolymer. Oben: Blockiges pVA wird produziert, indem es bis zum gewünschten *HG* verseift wird. Dabei findet jeder Hydrolyseschritt wahrscheinlicher an einer Acetatgruppe statt, die neben einer Alkoholgruppe liegen. Diese Acetatgruppen sind links vom Reaktionspfeil als „Nachbarschaftsgruppen“ markiert. Unten: Statistisches pVA wird produziert, indem das vorher hergestellte pVAc vollverseift wird, um es im Anschluss bis zum gewünschten Acetylierungsgrad zu reacetylieren ($\text{Acetylierungsgrad} = 1 - HG$). Im Gegensatz zur Verseifungsreaktion ist bei jedem Alkohol, der reacetyliert wird, die Wahrscheinlichkeit gleich, ungeachtet des Ortes. Es ist kein Nachbarschaftseffekt nachgewiesen.

Unter der Berücksichtigung eines vollständig gelösten Polymers, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionszentren/-partner, mehr oder weniger gleich gut zu erreichen sind. Auf dieser Grundlage und unter der Annahme einer guten, bzw. idealen Durchmischung der

Reaktionslösung, ist es höchstwahrscheinlich, dass die Reaktionen statistisch ablaufen, wodurch bei beiden Reaktionen, Verseifung oder Acetylierung, auch ein statistisch verteiltes Copolymer zu erwarten wäre. Diese Annahme trifft allerdings nur auf die Acetylierungsreaktion zu.

Die Neigung der Polymere zur Blockbildung während der Verseifung wurde auf Neben-/Nachbargruppeneffekte zurückgeführt. Die Vermutung, die durch die genannten Effekte erklärt werden soll ist, dass jene Acetatgruppen, die sich im Polymer direkt neben einer Alkoholgruppe derselben Kette befinden (oben als „Nachbarschaftsgruppen“ bezeichnet), eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erfahren.^{91,92} Ähnliche Nachbarschaftseffekte konnten auch bei der thermischen Zersetzung von pVAc gefunden werden. In diesem Fall wurde ein Mechanismus veröffentlicht, bei dem eine pericyclische Reaktion über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (ÜZ) stattfindet.^{93,94}

Solch ein sechsgliedriger ÜZ, bei dem die Alkoholgruppe beteiligt ist, ist im Fall der Verseifungsreaktion nicht möglich, da sich zwischen dem Reaktionszentrum und dem Sauerstoff der Alkoholgruppe bereits sechs Atome befinden (Carbonylkohlenstoff und Alkoholsauerstoff miteingeschlossen; siehe Schema 5 oben links). Jedoch ist ein viergliedriger ÜZ möglich, bei dem die Alkoholgruppe im Polymer nicht direkt beteiligt ist, aber das Nukleophil dirigiert. In Abbildung 15 ist das Dirigieren des Nukleophils an den Carbonylkohlenstoff und der entstehende prognostizierte ÜZ gezeigt. Das Dirigieren findet über eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Alkoholsubstituenten des Polymers und der nukleophilen OH-Gruppe statt. Dabei ist der Brückendonator das Nukleophil und der Akzeptor die am Polymerrückgrat gebundene Alkoholgruppe.

In Abbildung 15 ist der achtegliedrige „Dirigierzustand“ gezeigt, bei dem im rechten Kasten die berechneten Abstände, Bindungs- und Torsionswinkel gezeigt sind. Die Berechnungen fanden ausschließlich geometrisch statt. Zur Verifizierung des prognostizierten Zustands wären quantenchemische Berechnungen notwendig. Als eine Grundlage der Berechnungen wurde der Abstand zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem nukleophilen Sauerstoff auf den CO-Bindungsabstand von 143 pm gesetzt. Daraus ergibt sich, dass der Abstand zwischen dem Säuresauerstoff (in Abbildung 15 mit „2“ markiert) und dem Wasserstoff des Nukleophils 137 pm beträgt. Dieser Abstand ist kleiner als der Abstand einer Wasserstoffbrücke, aber größer als eine OH-Bindungslänge. Würde dieser „Dirigierzustand“ ähnlich wie gezeigt existieren, so finden Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff statt, sodass der viergliedrige ÜZ gebildet wird, so wie er im Schema 5 unten gezeigt ist.

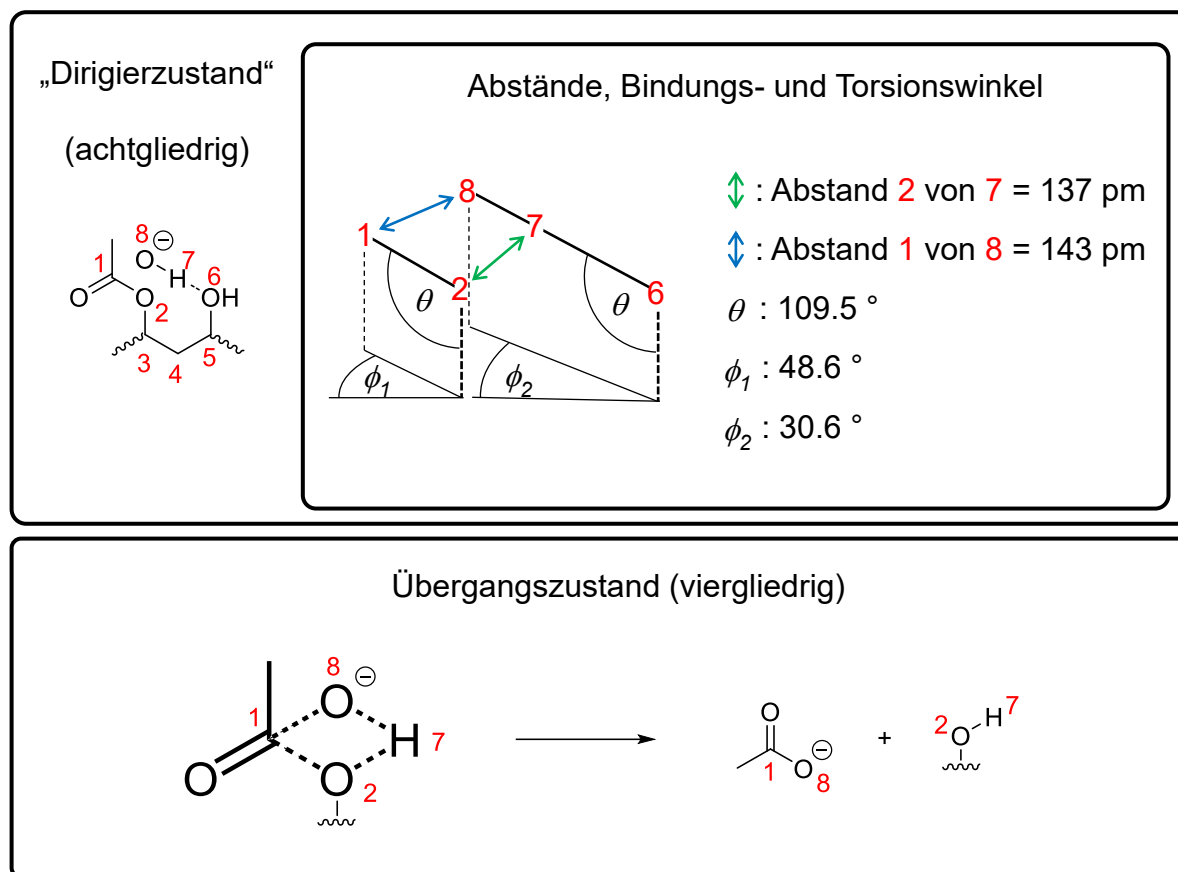


Abbildung 15: Prognostizierter pericyclischer Übergangszustand → Beschleunigung der Verseifungsreaktion durch nebenstehende Alkoholgruppen. Der Übergangszustand wird durch das Dirigieren des Nukleophils über eine Wasserstoffbrücke eingeleitet. Die gezeigten Abstände und Winkel sind nur eine Möglichkeit der endgültigen Winkel- und Abstandskombinationen und werden hier nur als Beispiel gezeigt.

Bei dem ÜZ befinden sich die vier mit 1, 2, 7 und 8 markierten Atome in räumlicher Nähe, sodass Wechselwirkungen stattfinden können. Anstelle eines Additions-Eliminierungsmechanismus findet (wahrscheinlich) eine pericyclische Reaktion statt, wodurch das pVA verseift wird. Durch eine pericyclische Reaktion würde der energetisch vermutlich sehr ungünstige Zustand, der durch die Additionsreaktion entsteht (Schema 3 a zweiter Zustand) übersprungen, wodurch es zu einer Senkung der Aktivierungsenergie käme.

Obwohl der prognostizierte ÜZ durchaus plausibel scheint, gibt es Argumente, die gegen die Vorhersage sprechen:

- Das Dirigieren erfolgt über eine Wasserstoffbrücke, bei der das Nukleophil der Donator ist. Obwohl bekannt ist, dass ein Hydroxidion auch als Donator auftreten kann, ist es wahrscheinlicher, dass dieses aufgrund der hohen Elektronendichte als Akzeptor fungiert. Mit einer anderen Winkelkombination des „Dirigierzustands“, könnte der Hydroxidsauerstoff in einen günstigen Abstand zum Carbonylkohlenstoff gebracht werden. Allerdings wird dabei Elektronendichte in die Wasserstoffbrücke verschoben, wodurch es zu einer Abschwächung der Nukleophilie käme.
- Carbonylgruppen, wie sie in jedem Acetatrest vorhanden sind, besitzen einen Dipol, der die Gruppe dazu befähigt, Wasserstoffbrücken auszubilden. In diesem Fall trete die Hydroxidgruppe ausschließlich als Donator auf. Ein Dirigieren über eine Carbonylgruppe bewirkt das Gegenteil des beschriebenen „Nebengruppeneffekts“.
- Der „Dirigierzustand“ ist räumlich recht stark ausgedehnt. In einem Polymerknäuel würde die Polymerkette den Zustand vermutlich sterisch stark einschränken.
- Relevant ist in dieser Arbeit die Alkoholyse über Methanolat. Dabei ist das Dirigieren ähnlich möglich. Allerdings würde der Sauerstoff des Alkoholats in diesem Fall als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren, wodurch die Nukleophilie geschwächt würde.
- Ohne gestützte unterstützende quantenchemische Rechnungen sind die ÜZ rein spekulativ.

In den folgenden Abschnitten wird die Verseifungsreaktion simuliert und die Ergebnisse mit den Experimentaldaten des Industriepartners WACKER Chemie AG und Daten aus der Literatur verglichen. Dazu wurde ein Programm entwickelt, welches ermöglicht die *in-silicio* erzeugten Polymere aus den kMC-Simulation des ersten Simulationsteil virtuell zu verseifen. Diese Polymere werden zu diesem Zweck durch Sequenzvektoren erweitert, durch die die Position der Acetat- und Alkoholgruppen erfasst werden können. Obwohl die virtuellen und die realen Polymere dieselben Eigenschaften haben sollten, ist die Darstellung der Informationen unterschiedlich. Um die virtuellen Polymere mit den Vorstellungen realer Polymere in Einklang zu bringen und um die verwendeten Begrifflichkeiten vorab zu klären, wird auf Abbildung 16 verwiesen. In der Abbildung sind Polymergraphen (zweidimensionale Darstellung von Polymeren) den Informationen, die bei den Simulationen zur Verfügung stehen, gegenübergestellt.

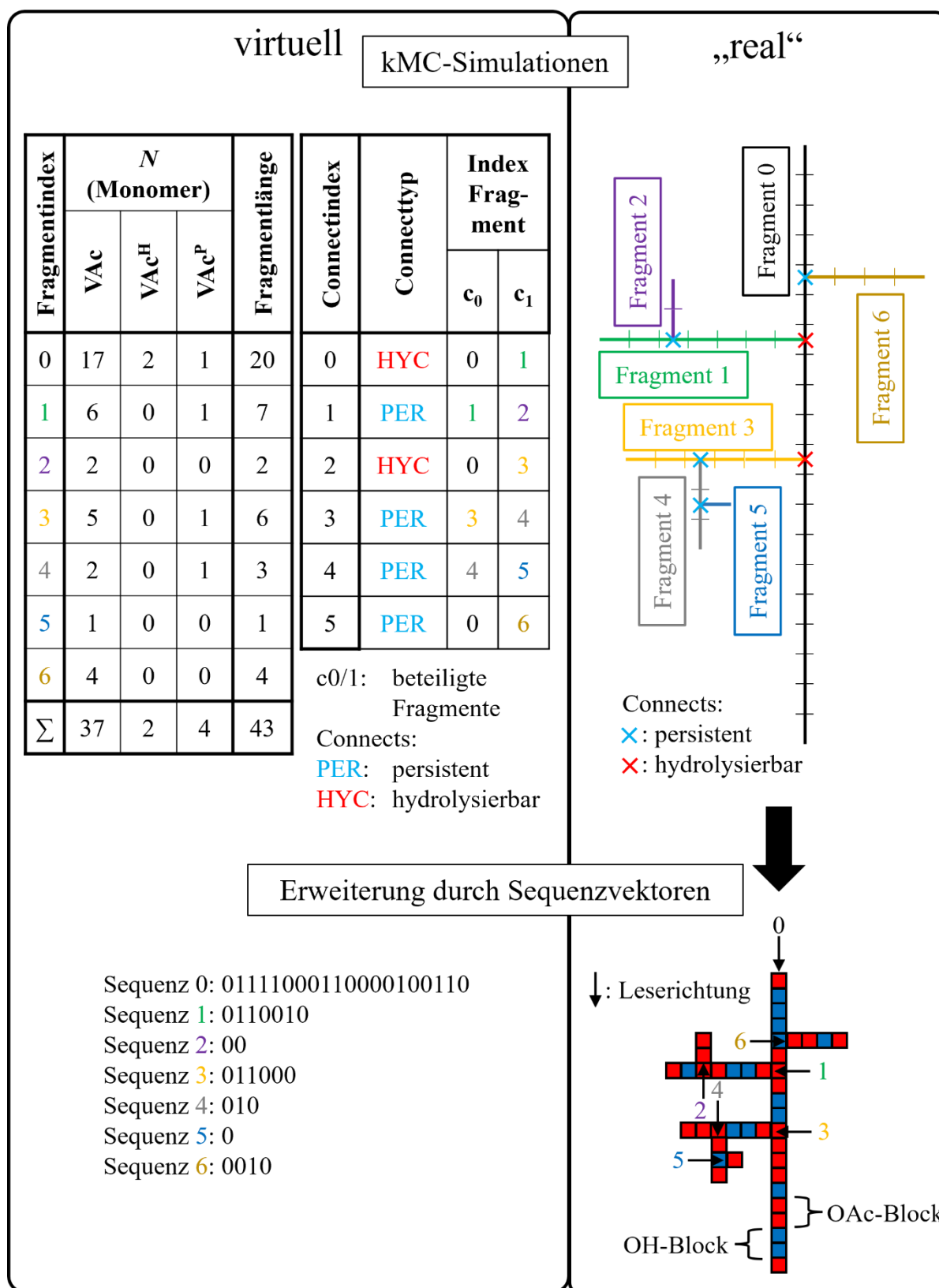


Abbildung 16: Klärung einiger Begrifflichkeiten anhand eines Beispiels. Links: Daten eines Polymerobjekts, die den Programmen bekannt sind. Rechts: Polymergraph, der aus den linken Daten interpretierbar ist. Oben: Informationen, die bei und nach einer kMC-Simulation bekannt sind. Unten: Erweiterung durch Sequenzvektoren (für Hydrolyse notwendig).

II|2 Modellbeschreibung mit Nachbarschaftseffekten

Bei den in Abschnitt II|1 erwähnten Experimentaldaten stehen GPC-Verteilungen teilhydrolysierter, vollhydrolysierter und reacctylierter Proben zur Verfügung (ebenso nicht hydrolysiert). Dazu wurden zu bestimmten Zeitpunkten (Zugabe Katalysator: $t = 0$) während der Teilverseifung Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und bezüglich des *HGs* untersucht. Dies erfolgte sowohl durch die Bestimmung der Verseifungszahl mithilfe von Titrationen, als auch mithilfe von HPLC-Analysen (High Performance Liquid Chromatography). Dadurch, dass die Reaktionszeiten, zu der die Proben entnommen wurden bekannt sind und die *HGe* bestimmt wurden, können *HG-t*-Diagramme erstellt werden. Bei einer HPLC werden sich die anziehenden Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Stoff mit einer stationären und einer mobilen Phase zunutze gemacht. Dabei ist die stationäre Phase funktionalisiert, um z. B. permanente Dipole immobilisiert im Inneren der Chromatographiesäule zu erhalten. Sowohl die Alkohol-, als auch die Acetatgruppen besitzen einen permanenten Dipol, wobei der Dipol der Alkoholgruppe höchstwahrscheinlich stärker ausgeprägt ist. Daher kann durch die Unterscheidung der Stärke der KEESOM-Kräfte im Verhältnis der Kettenlänge auf den *HG* geschlossen werden: pVA mit einem höheren *HG* besitzt im Verhältnis mehr OH-Gruppen als solcher mit einem niedrigen *HG* und verbleibt daher länger in der Säule. Bei den HPLC-Analysen wurde das Eluat (durch die Chromatographie aufgetrennt) aufgefangen und die *HGe* der Teilmengen bestimmt. Somit konnten *HG*-Verteilungen erhalten werden, die mit den Simulationsdaten verglichen werden können. Darüber hinaus ist der Gesamt-*HG* der Verteilungen durch Integration erreichbar, sodass dieser doppelt bestimmt ist (Titration der nicht aufgetrennten Probe).

Durch die Literatur sind Beschleunigungsfaktoren für die Umwandlung der Acetatgruppen im Polymer in Nachbarschaft zu Alkoholgruppen von 8 – 12 bzw. 20 bekannt.⁹¹ Die Unterscheidung der Faktoren ist durch die Unterscheidung der Reaktionen bedingt, wobei veröffentlicht wurde, dass die Beschleunigung durch den Nachbarschaftseffekt deutlich vergrößert wird, sobald Natronlauge als Reaktionslösung verwendet wird, anstelle von der Verseifung durch die Alkoholyse.⁹¹

Der Einfluss der Beschleunigungsfaktoren auf die Hydrolyse wurde mithilfe eines eigens dafür entwickelten einfachen Programms auf Basis von Zufallszahlen untersucht. Dabei wird jeder Hydrolyseschritt einzeln durchgeführt, wobei das Polymer, das für den nächsten Schritt

angedacht ist nach einer Gewichtung ausgewählt wird. Für die Gewichtung werden die Acetatgruppen summiert und den Acetatgruppen, die in Nachbarschaft zu einer Alkoholgruppe stehen, der Beschleunigungsfaktor auferlegt. Somit ist ein „Nachbarschafts-Acetat“ ein Vielfaches stärker gewichtet, wie ein Acetat, welches keinen Alkohol in direkter Nachbarschaft hat. Auf diese Weise kann ein „Polymer“ der Kettenlänge 2, welches bereits einmal reagiert hat, ebenso gewichtet werden, wie ein Polymer der Kettenlänge 20, wenn der Beschleunigungsfaktor auf 20 gesetzt wurde. Mithilfe dieses Programms wurden die virtuellen Polymere aus den Polymerisationssimulationen aus dem ersten Teil der Arbeit virtuell verseift. Die Simulationsergebnisse wurden mit Experimentaldaten verglichen.

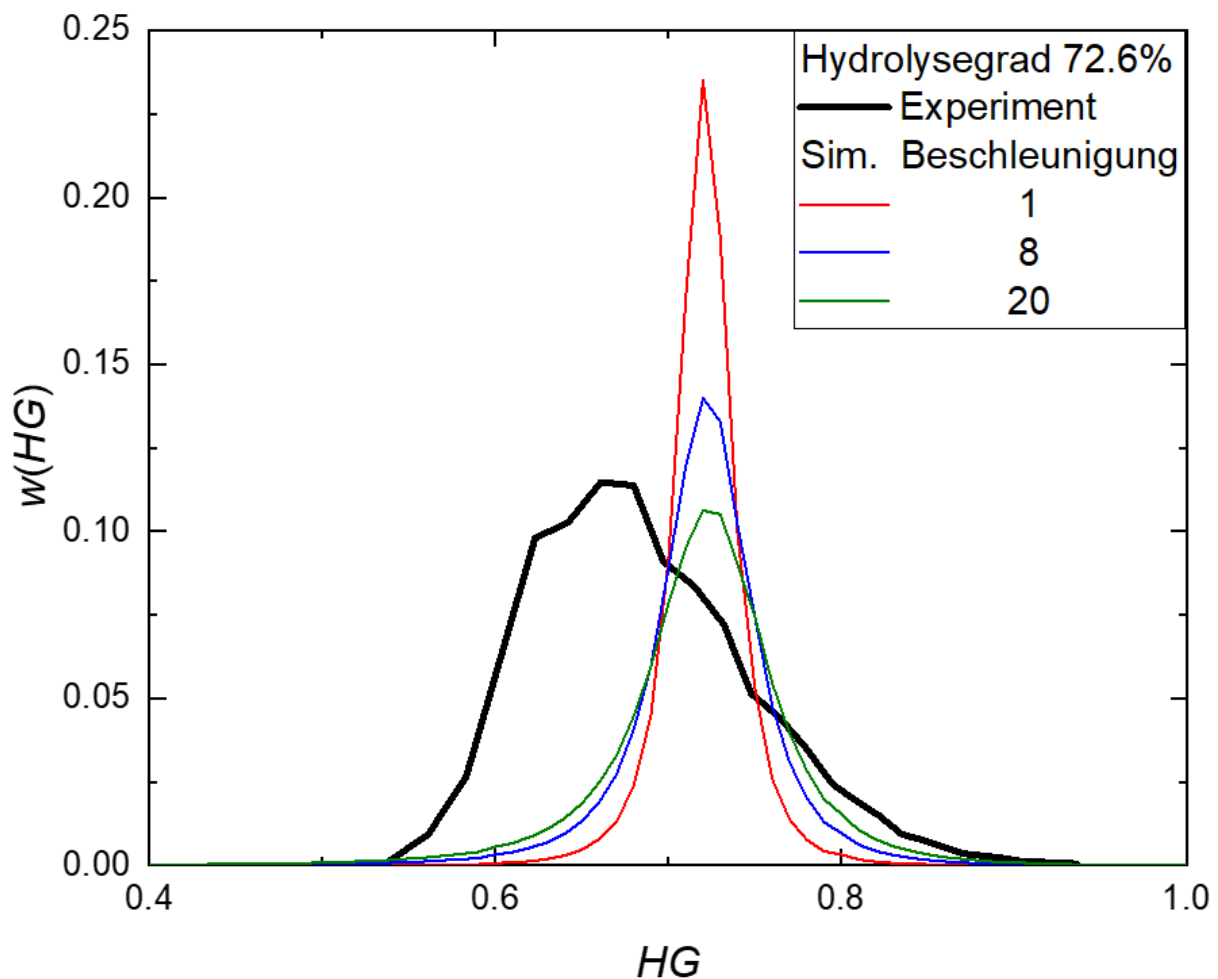


Abbildung 17: Experimentelle und simulierte Hydrolysegradverteilungen. Die Simulationen wurden mit verschiedenen Beschleunigungsfaktoren durchgeführt. Die HG -Rasterung der experimentellen Verteilung ist nicht linear und die ΔHG -Werte verkleinern sich mit den HG -Werten. Die Rasterung der simulierten Kurven ist mit ΔHG -Werten von 0.01 durchgeführt.

In Abbildung 17 sind die simulierten Hydrolysegradverteilungen den experimentellen gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, dass sich die Abszissenrasterungen der Messpunkte und der simulierten Daten unterscheiden. Die Rasterung der simulierten Daten ist linear ($\Delta HG = 0.01$; ΔHG : Abstand zwischen den Abszissenwerten), während die der experimentellen Messpunkte nicht-linear ist. Dadurch kann bei den simulierten Daten gut erkannt werden, dass die Verteilung symmetrisch und Gaußglocken-ähnlich verläuft, während die experimentellen Verteilungen asymmetrisch verlaufen. Die Ähnlichkeit der simulierten Daten zu einer Normalverteilung ist nicht verwunderlich, da eine solche Verteilung statistisch ist, und auch Simulationen, die auf Zufallszahlen basieren einer Statistik folgen. Bei einer Chromatographie sind stoff- bzw. gerätespezifische Asymmetrien der Chromatogramme nicht ungewöhnlich. So kann der pH-Wert des Laufmittels sowohl zu einem Tailing als auch zu einem Fronting führen. Jedoch findet in den experimentellen Verteilungen eine Umwandlung von einem Tailing zu einem Fronting statt. Die Verteilungen werden an späterer Stelle gezeigt. Eine solche Umwandlung ist nur schwer durch unerwünschte Effekte in der Chromatographiesäule zu erklären, da die Veränderung in der Verteilungsform schon bei sehr geringen Umsatzänderungen (ca. 4%) erkennbar ist, wobei davon auszugehen ist, dass die Kettenlängen annähernd gleichbleiben, während sich nur die KEESOM-Kräfte (und die DEBYE-Kräfte) leicht erhöhen sollten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Form der Verteilung durch die Verseifung verursacht wird, was bedeutet, dass Nachbarschaftseffekte die Reaktion nicht vollständig erklären können.

Zusätzlich kann ein großer Unterschied in der Breite der simulierten gegenüber den experimentellen Verteilungen festgestellt werden. Der Unterschied in den Breiten der simulierten Verteilungen mit dem Beschleunigungsfaktor von 8 und dem Faktor von 20 lassen erahnen, dass die ohnehin schon äußerst großen Faktoren utopische Werte erreichen müssten, um die experimentelle Verteilung zumindest in der Breite nachstellen zu können.

Daher lassen sowohl die Form als auch die Breite der Verteilungen nur den Schluss zu, dass Nachbarschaftseffekte die Verseifungsreaktion nicht vollständig erklären können. Daher wird angenommen, dass die Diffusion bei dem Reaktionssystem eine entscheidende Rolle spielt. Im Folgenden wird die Entwicklung eines Modells gezeigt mit der Motivation die Diffusion zu berücksichtigen.

II|3 Modellentwicklung: Annahmen und abstrakte Vereinfachungen

Die Entwicklung des Modells startet mit der Betrachtung der Polymere als kugelförmige Partikel. Bevor die Reaktion gestartet wird, wird das Polymer vollständig in Methanol gelöst und vorsichtig mit den restlichen Komponenten des Reaktionsgemisch überschichtet, um zu gewährleisten, dass die Polymerketten in Lösung bleiben (experimentelle Durchführung bei WACKER Chemie AG). Somit liegen die Polymere zu Beginn der Reaktion gelöst bzw. dispers vor. Da die Löslichkeit von Stoffen von den Wechselwirkungen dieser Stoffe mit dem Lösemittel abhängig ist, werden für die Modellentwicklung die attraktiven Wechselwirkungen der Polymere untereinander nicht betrachtet. Weiterhin wird für das Modell das Einschließen eines Polymers durch ein anderes nicht berücksichtigt. Somit wird davon ausgegangen, dass die Polymere bei dem Einbeziehen der Diffusion in ein Modell nicht als Einheit, sondern als einzelne Partikel betrachtet werden. Des Weiteren wird versucht das System möglichst simpel zu beschreiben, weshalb den Polymerpartikeln in dieser Betrachtung eine Kugelform verliehen wird und jedes Partikel aus exakt einem Polymer besteht. Das Volumen jedes Partikels ist bestimmt durch die Kettenlänge des enthaltenen Polymers, da jeder Monomerbaustein des Polymers einen Platzbedarf hat. Der Einfachheit halber wird jede Monomereinheit als Kugel innerhalb des Partikels betrachtet, dessen Durchmesser genau 1 einer beliebigen Längeneinheit ist. Diese Monomerkugeln bilden nun das Polymerpartikel, bei dem die dichteste Kugelpackung (ca. 74% Platzausfüllung) angenommen wird.

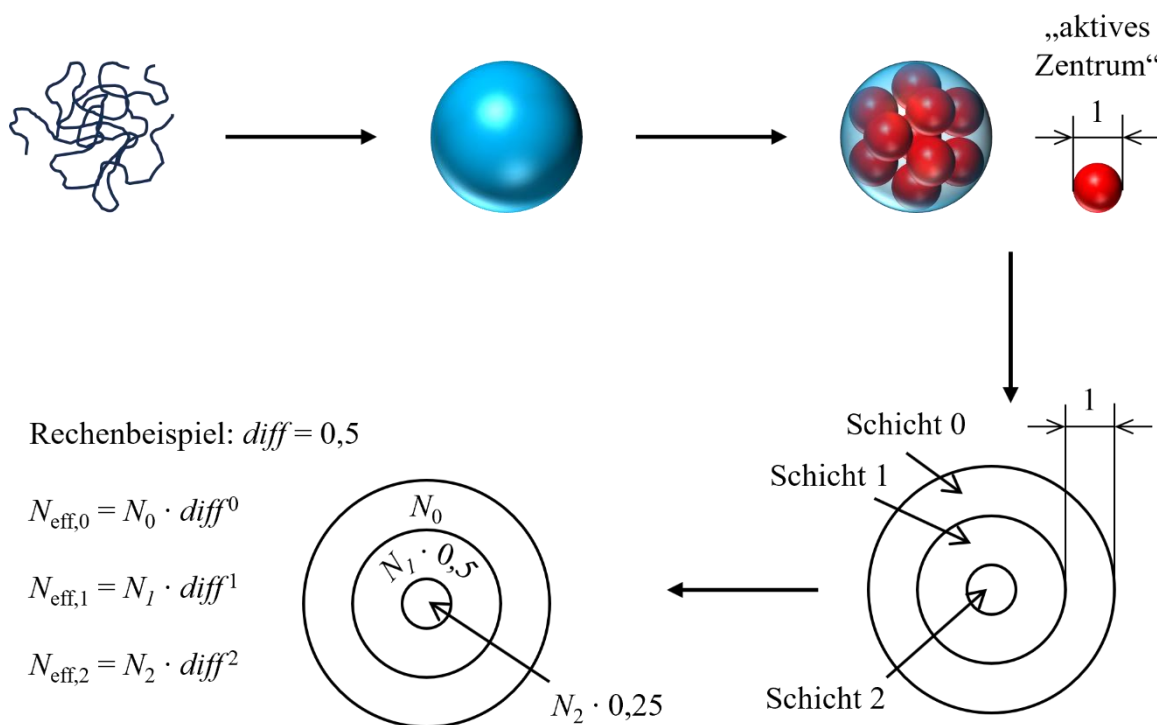


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Testmodells. Oben links ist ein Polymerknäuel gezeigt, das durch ein kugelförmiges Partikel (oben Mitte) für die Beschreibung des Modells ersetzt werden soll. Die hinausragenden Ketten werden ebenso in die Kugelform hineingezwungen. Oben rechts ist der Aufbau des Polymerpartikels gezeigt. Die Monomersegmente werden als rote Kugeln dargestellt, die in der dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Der Begriff „aktives Zentrum“ wurde gewählt, da hier der gesamte Platzbedarf, den ein Monomer benötigt, wobei ggf. Lösemittelmoleküle zu dem Bedarf addiert werden. Dem aktiven Zentrum wurde der Durchmesser von 1 einer beliebigen Längeneinheit gegeben, was sich auch in dem Schichtaufbau unten rechts widerspiegelt. Jede Schicht ist ebenso dick wie ein aktives Zentrum. Unten links wird die Erreichbarkeit der einzelnen Schichten anhand eines Beispiels mit der Diffusionsbasis $diff = 0.5$ gezeigt.

In einem ersten Testmodell wurde die Diffusion selbst nicht betrachtet, jedoch deren Auswirkung in Bezug auf die Erreichbarkeit der einzelnen Monomereinheiten innerhalb eines Polymers während eines Reaktionsschritts berücksichtigt. In Abbildung 18 ist die erste Modellbetrachtung schematisch dargestellt. In der ersten Zeile der Abbildung ist von links nach rechts die Vereinfachung der Polymere ausgehend von einem Polymerknäuel gezeigt. Jegliche Nicht-Idealität, wie einzelne Segmente, die aus der Kugelform herausragen, wird nicht betrachtet und in die Idealform „hineingezwungen“. Die beiden Darstellungen auf der rechten Seite zeigen den Aufbau des Polymerpartikels aus den Monomereinheiten in der dichtesten

Kugelpackung. Auch andere Regeln für den Aufbau der Partikel, wie die tatsächliche Abschätzung des Monomerplatzbedarfs in der „Ångström-Größenordnung“, könnte höchstwahrscheinlich zu einem guten Modell führen. Die Wahl des Durchmessers von 1 (beliebige Einheit) vereinfacht jedoch die Rechenschritte. Bei der Entwicklung der „ersten Generation“ des Modells ist nur wichtig, dass alle Monomereinheiten und damit auch alle Polymerpartikel denselben Regeln folgen. Bei „Folgegenerationen“ könnten die Vinylacetat- und die Vinylalkoholeinheiten in ihrer effektiven Größe unterschieden werden, wobei eine solche Betrachtung komplexer ist, als sie auf den ersten Blick erscheint, da dabei die Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten und zwischen der Lösemittelumgebung berücksichtigt werden müssen.

Links unten in der Abbildung 18 ist das entstandene Testmodell schematisch dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Polymerpartikel in Schichten aufgebaut sind, wobei die oberste Schicht am besten erreichbar ist, und die Erreichbarkeit mit den tiefer gehenden Schichten abnimmt. Um dieses Verhalten mathematisch darzustellen, wurde an dieser Stelle der „Diffusionsfaktor“ eingeführt, der aus einer Basis *diff* und einem Exponenten besteht. Dabei ist der Exponent Element der natürlichen Zahlen (mit 0) und ist identisch mit dem Index der Schicht, auf den sich der jeweilige „Diffusionsfaktor“ bezieht. Die Indexierung der Schichten beginnt mit 0 für die oberste Schicht, sodass der Diffusionsfaktor der obersten Schicht ungeachtet der Basis immer 1 ist. Die Basis ist ein freier Parameter zwischen 0 und 1. In dem Beispiel aus der Abbildung 15 ist für die Basis der Wert 0.5 gewählt. Dadurch ergibt sich, dass die zweitoberste Schicht 50% schlechter zu erreichen ist als die oberste Schicht und die drittoberste Schicht 50% schlechter zu erreichen ist als die zweitoberste Schicht. Der Diffusionsfaktor, der die Erreichbarkeit in Stellvertretung der Diffusion beschreibt, verläuft also exponentiell, was dem Verlauf der Diffusion in grober Näherung entspricht.

Bei der Simulation des Testmodells werden Zufallszahlen für die Auswahl der zu reagierenden Polymere verwendet. Ebenso wie bei dem „Nachbarschaftsmodell“ werden die noch nicht verseiften Monomereinheiten mit der Berücksichtigung der direkten Nachbarn für die Gewichtung bei der Auswahl der Polymere für den nächsten Hydrolyseschritt verwendet. Allerdings wird der „überbewerteten“ Anzahl der Einheiten noch der Gesamtdiffusionsfaktor auferlegt. Dieser ergibt sich durch die Summierung der Produkte der Volumina der einzelnen Schichten, mit den zugehörigen Diffusionsfaktoren. Der Quotient der beschriebenen Summe und des Volumens des Partikels ergibt den Gesamtdiffusionsfaktor. So wird eine effektive

Kettenlänge bestimmt, die für die Gewichtung der Polymere bei der Auswahl für den nächsten Hydrolyseschritt mittels einer Zufallszahl verwendet wird.

Abbildung 19 zeigt die simulierten Hydrolysegradverteilungen mit verschiedenen Parameterkombinationen, die den experimentellen HPLC-Kurven gegenübergestellt sind. Die einzelnen Kombinationen der Parameter zeigen, dass sowohl die Formen und ebenso die Breiten der experimentellen Kurven zu den verschiedenen Zeitpunkten, bzw. Hydrolysegraden mittels Diffusion erklärbar sind. Jedoch kann an der Diffusionsbasis $diff = 0.7$ in den Kombinationen mit den Beschleunigungsfaktoren $acc = 8$ und $acc = 20$ erkannt werden, dass mit dem Modell mit festen Parameterkombinationen die Verteilungen zu einzelnen Zeitpunkten ($HG = 72.6\%$: $acc = 8$; $HG = 87.4\%$: $acc = 20$), aber nicht über die gesamte Reaktionszeit erklärbar sind, weshalb das Modell weiter-, oder ein vollständig neues Modell entwickelt werden muss.

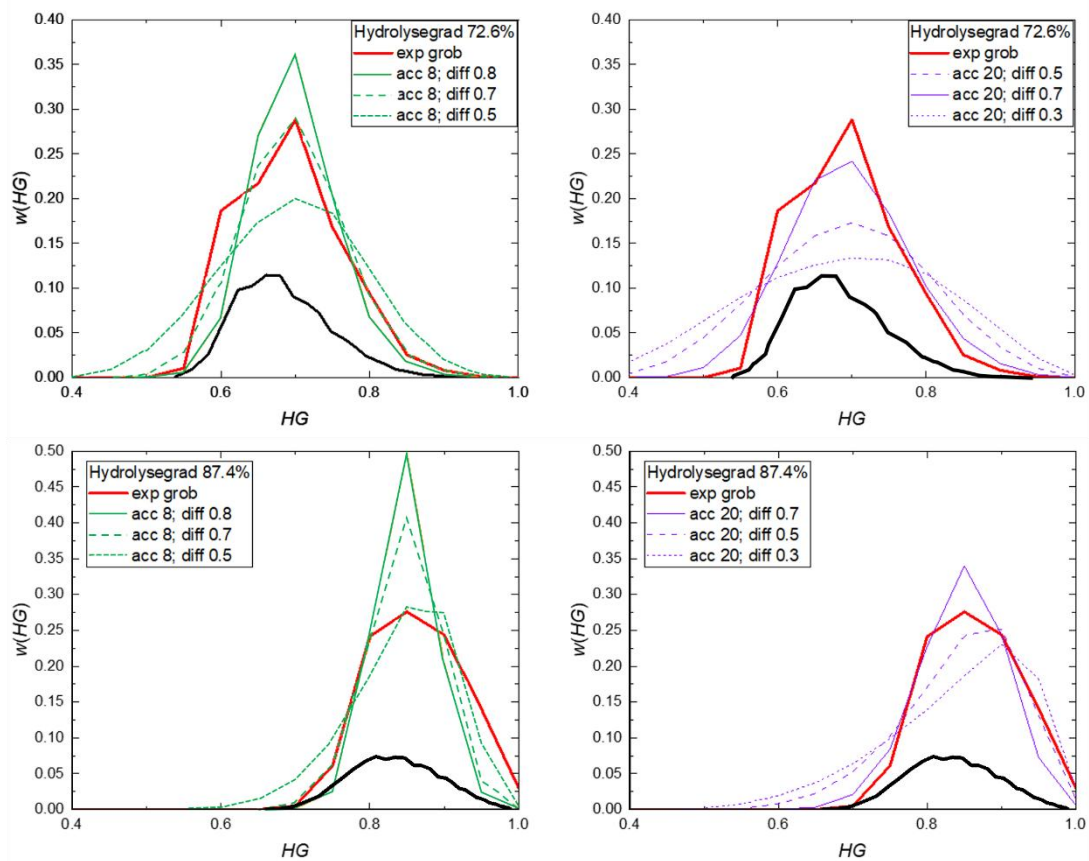


Abbildung 19: Experimentelle und simulierte Hydrolysegrade im Vergleich. Oben sind die Umsätze von 72.6% und unten von 87.4% gezeigt. Die experimentelle Kurve mit der ursprünglichen Rasterung ist in schwarz dargestellt. Alle roten Kurven zeigen die experimentellen Ergebnisse, die mit denselben Abständen gerastert wurden, wie die Simulationen ($\Delta HG = 0.05$). Für den Hydrolysegrad von 72.6% ist die beste Parameterkombination: $acc = 8$, $diff = 0.7$. Für den Hydrolysegrad von 87.4% ist die beste Parameterkombination: $acc = 20$, $diff = 0.7$.

Die Erstellung eines neuen Modells ohne festgelegte Schichten erscheint sinnvoll, da dadurch die Diffusionsgesetze nicht mithilfe von Parametern abgeschätzt werden müssen. Des Weiteren befinden sich in den einzelnen Schichten für gewöhnlich keine ganzzahligen Monomereinheiten, da sich die Abstände der Monomermittelpunkte innerhalb einer Schicht unterscheiden (keine platonischen Körper). Daher ist ein Modell auf Grundlage von natürlichen Zahlen nicht sinnvoll. Zusätzlich sollten bei der Entwicklung eines weiteren Modells die Effekte durch nebenstehende Monomere vorerst außer Acht gelassen werden, um die Effekte

auf die Blockbildung genauer zu untersuchen, durch die Geometrie und Unterschiede in der Erreichbarkeit bestimmter Monomere hervorgerufen werden. Auf diese Weise ist anzunehmen, dass die in der Literatur angegebenen Werte für die Beschleunigung bei dem Austausch einer nebenstehenden Gruppe verringert werden können, da Beschleunigungswerte um 8 bis 20 ungewöhnlich hoch sind.

In den folgenden Abschnitten wird die Entwicklung eines oben beschriebenen Modells auf Grundlage der FICK'schen Gesetze mit analytischen mathematischen Methoden gezeigt.

II|4 Grundmodell auf Basis der Diffusionsgesetze

II|4.1 Mathematische Hintergründe

Wie im letzten Abschnitt angekündigt, wird in diesem Teil der Arbeit die Entwicklung eines mathematischen Modells gezeigt, welches die Diffusion mithilfe der FICK'schen Gesetze in das Reaktionssystem bei der Verseifung mit einbezieht. Die besondere Herausforderung ist dabei, dass die Diffusionsgesetze so weit wie möglich analytisch gelöst werden. Da die FICK'schen Gesetze als analytisch nahezu unlösbar gelten, wird das zweite FICK'sche Gesetz nicht als Differentialgleichung für den Ausgangspunkt des Modells gewählt, sondern eine bereits vorhandene analytische Lösung des Gesetzes auf Grundlage einer GAUß-Verteilung (Gleichung 4).^{58,59,95}

Anhand dieser Lösung wird das Verseifungsmodell entwickelt, indem Randbedingungen gesetzt und Vereinfachungen bzw. Annahmen bestimmt werden. Die erste Annahme ist, dass die Diffusion der Nukleophile in das Polymerinnere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Modellvorstellung von kugelförmigen Partikeln, die die Polymere darstellen, wird direkt von dem ersten Testmodell übernommen. Ebenso treiben die Partikel in der Lösemittelumgebung, wobei die Lösemittelmoleküle mit den Reaktanden für die Verseifungsreaktion gleichzusetzen sind. Da das Lösemittel und somit der Reaktand in einem Überschuss vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel von Nukleophilen eingehüllt sind, wobei diese Hüllen intakt bleiben. Je höher die Umsätze sind, desto wahrscheinlicher ist es allerdings, dass die Lösemittelhülle nicht mehr ausschließlich aus den Reaktanden, sondern aus einer Mischung von Reaktanden und Abbauprodukten, besteht. Als Vereinfachung des Systems wird dieser Umstand jedoch außer Acht gelassen. Wenn die Lösemittelhülle zu jedem Zeitpunkt intakt bleibt, heißt das, dass sobald ein Lösemittelmolekül seinen Platz verlässt, instantan ein anderes Lösemittelmolekül dessen Platz einnimmt. Durch die Diffusion in das Polymerpartikel wird also keine Lücke in der Hülle gebildet, und die Anzahl bzw. die Konzentration der Reaktanden an der Partikeloberfläche bleibt konstant.

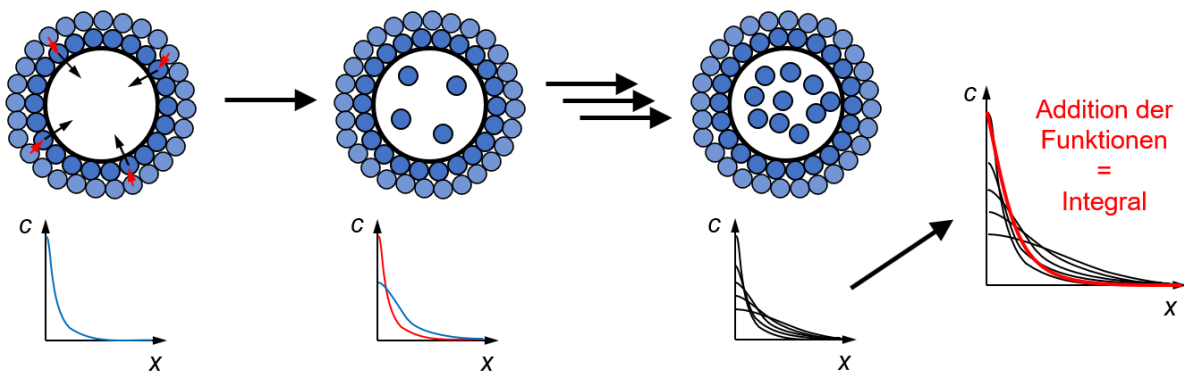


Abbildung 20: Schema der ersten Randbedingung. Oben: Polymerpartikel (weiß gefüllter Kreis) mit Lösemittelteilchenhülle (blau gefüllte Kreise). Unten: schematische Darstellung der ortsabhängigen Konzentration. Von links nach rechts: zeitliche Entwicklung. Lösemittelteilchen dringen in das Polymerpartikel ein – Verteilungsfunktion (Konzentration) wird generiert und bereits vorhandene Verteilungsfunktionen gewinnen an Breite. Die Gesamtkonzentrationsfunktion wird durch die Addition aller Verteilungsfunktionen erreicht – in infinitesimal kleinen Schritten als Integration aufzufassen (rechts).

In Abbildung 20 ist die beschriebene Bedingung graphisch dargestellt. Oben ist ein kugelförmiges Partikel dargestellt, welches von Lösemittelteilchen umgeben ist, die eine Hülle um das Partikel bilden. Unten sind, in Stellvertretung der graphischen Auftragung der Diffusionsfunktion (Gaußglockenkurven) schematisch dargestellt, die die Konzentrationsverteilung passend zu den darüber gezeigten Zeichnungen andeuten. Der zeitliche Verlauf ist von links nach rechts dargestellt. Mit der Zeit findet Diffusion statt, wodurch Lösemittelteilchen aus der Hülle in das Polymerpartikel eindringen, dabei verbreitert sich die Konzentrationsfunktion. Da, wie oben beschrieben, Lösemittelteilchen aus der Umgebung kontinuierlich auf die Partikeloberfläche nachrücken und somit die Konzentration in der Hülle konstant bleibt, wird mit der Verbreiterung der bereits vorhandenen Konzentrationsverteilungsfunktion eine weitere Verteilungsfunktion generiert. Diese Kombination aus Verbreiterung der bereits vorhandenen Funktionen und der Bildung neuer Funktionen wiederholt sich mit jedem Zeitschritt. Die korrekte Beschreibung der Konzentrationsverteilung ist die Summe all dieser Funktionen. Eine Aufsummierung der Funktionen in infinitesimal kleinen Schritten kann auch als Integration aufgefasst werden. Um diese Randbedingung also mathematisch umzusetzen wird Gleichung (4) über die Zeit ausgehend vom Zeitpunkt $t = 0$ integriert und Gleichung (22) wird erhalten:

$$\begin{aligned}
& \alpha \int_0^t t^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dt \\
& = \alpha 2 \sqrt{t} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \sqrt{\pi \frac{x^2}{4Dt}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4Dt}}\right) \right)
\end{aligned} \tag{22}$$

Die zeitliche Entwicklung der Gleichung (22) an der Oberfläche (Ortskoordinate $x=0$) beschreibt einen konstanten Anstieg der Konzentration. Dieses Wachstum ist genau das erwartete Verhalten, da die gesamte Teilchenanzahl und somit auch die Konzentration durch den stetigen Ausgleich an der Partikeloberfläche ansteigen. Jedoch besitzen die Lösemittelteilchen ein Volumen und benötigen daher Raum, sodass die Teilchenanzahl und damit auch die Konzentration an der Oberfläche einen Maximalwert haben, da das Partikelvolumen konstant ist. Durch die oben beschriebene Vereinfachung ist diese Maximalkonzentration auf der Oberfläche zu jedem Zeitpunkt gegeben. Daher muss der Funktionswert an der Partikeloberfläche konstant sein, sodass die Gleichung (22) normiert wird. Durch die Normierung entsteht Gleichung (23):

$$c(x,t)_{c_0} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \sqrt{\pi \frac{x^2}{4Dt}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4Dt}}\right) \tag{23}$$

Beim Vergleich der beiden Gleichungen (22) und (23) fällt auf, dass bei der Letzteren die Zeit t immer in Kombination mit dem vierfachen Diffusionskoeffizienten D auftritt. Daher kann das Produkt $4Dt$ durch die Weite w (in Anlehnung an eine Gaußfunktion) ersetzt werden. Unter der Annahme, dass D über den gesamten Reaktionszeitraum konstant bleibt, ist die Weite w proportional zu der Zeit t . Auf diese Weise kann bei der späteren Simulation das Einsetzen eines Diffusionskoeffizienten umgangen werden, indem anstelle des Fortschreitens der Zeit das Fortschreiten der Weite simuliert wird.

Ein dreidimensionaler Raum hat zur Folge, dass die Diffusion in alle Raumrichtungen gleichermaßen stattfindet, sich die Teilchen also kugelförmig ausbreiten. Um eine vom Polymerpartikel ortsabhängige Konzentration zu erhalten, ist es sinnvoll, die Ausbreitungsfunktion um eine Dimension zu erweitern, und den Koordinatenursprung auf die

Polymerpartikelmitte zu verschieben. Auf diese Weise kann durch den Ausdruck des Ortes in Polarkoordinaten eine Integration über den Abstand vom Koordinatenursprung durchgeführt werden. Unglücklicherweise ist das Lösen des beschriebenen Integrals analytisch nicht möglich. Die Lösung der Integration ist für die Modellbeschreibung essentiell, da sie sowohl für die Korrespondenz zwischen Hydrolysegrad und Weite als auch für die Beschreibung des geometrischen Effekts in Bezug auf die Blockbildung notwendig ist. Da es für die Bestimmung des Hydrolysegrades bei gegebener Weite unnötig ist die genaue örtliche Verteilung zu kennen, kann dazu eine andere Integrationsstrategie gewählt werden. Unproblematisch ist die Integration der Gleichung (23) über eine beliebige Strecke ausgehend von der Partikeloberfläche ($x = 0$):

$$\begin{aligned} & \int_0^x \left(\exp\left(-\frac{x^2}{w}\right) - \sqrt{\frac{\pi}{w}} x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{w}}\right) \right) dx \\ &= \frac{1}{4} \left(2 x \exp\left(-\frac{x^2}{w}\right) + \sqrt{\frac{\pi}{w}} \left(w \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{w}}\right) - 2 x^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{w}}\right) \right) \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Die Summe der von Gleichung (24) beschriebenen Funktionen mit den Strecken, die begrenzt sind durch die Partikeloberfläche, ausgehend von einem Punkt auf der Oberfläche, ergeben die gesamte Konzentration der in das Polymer eingedrungenen Teilchen. Dabei ist die Aufsummierung wieder mit einer Integration gleichzusetzen. Der Ausdruck des Integrals vor der Ausführung muss so gewählt werden, dass die Integration möglich ist. Der oben beschriebene Versuch eine Integration mit Polarkoordinaten auszuführen hat gezeigt, dass trigonometrische Ausdrücke vermieden werden sollten (nicht lösbar). Eine Konstruktionsskizze, wie eine Kugelform mithilfe von Kegelmantelflächen beschrieben werden kann, ohne dass im endgültigen Ausdruck Winkelfunktionen vorhanden sind, ist in Abbildung 21 gezeigt. Die Definition einer Streckenlänge innerhalb eines Kreises kann mit dem Sinus, dem Kosinus, aber auch mit dem Satz des Pythagoras erfolgen, wie es auf der linken Seite zu erkennen ist. Allerdings muss die erhaltene Strecke bei vorgegebenem y -Wert noch verdoppelt werden, da durch den Satz des Pythagoras die Verhältnisse innerhalb eines Dreiecks beschrieben werden, dessen Hypotenuse der Radius des Polymerpartikels ist: $x = 2 \sqrt{r^2 - y^2}$.

Durch diese Beschreibung sind nun alle Strecken innerhalb eines Kreises bekannt, die denselben Streckenursprung haben. Da es sich bei dem Polymerpartikel allerdings um einen Rotationskörper (Kugel) handelt, wird noch der jeweilige Radius jedes Streckenendes in Bezug auf die Rotationsachse benötigt (Vorsicht: es handelt sich um individuelle Radien, nicht um den polymerpartikelbeschreibenden Radius r). Die Beschreibung als Rotationskörper bezieht sich auf die Häufigkeit der Winkel der kugelförmigen Ausbreitung und nicht auf die Koordinaten des kugelförmigen Partikels und wird beschrieben durch den doppelten Wert der jeweiligen Ordinate, bezogen auf die Rotationsachse, multipliziert mit π . Die Ordinate ist gegeben durch den Sinus des Winkels φ multipliziert mit dem Radius. Wird nun der Radius für die Bestimmung der Häufigkeit mit dem Radius des Polymerpartikels gleichgesetzt (rechter Viertelkreis in Abbildung 21), so ergibt sich durch die Definition des Sinus als Quotient aus der Gegenkathete mit der Hypotenuse, dass die Ordinate gegeben ist durch y , da diese Strecke der Kathete entspricht. Somit kann die ggf. problematische Winkelfunktion durch y ersetzt werden und mit der Gleichung (24) multipliziert werden, unter der Bedingung, dass in dieser Gleichung x durch $2\sqrt{r^2 - y^2}$ ebenfalls ersetzt wird. Die so erhaltene Gleichung kann ohne Probleme von $y = 0$ bis $y = r$ integriert werden, sodass Gleichung (25) erhalten wird:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\pi}{4} \int_0^r y \left(\begin{aligned} & 4\sqrt{r^2 - y^2} \exp\left(-4\frac{r^2 - y^2}{w}\right) \\ & + \sqrt{\frac{\pi}{w}} \left(\begin{aligned} & w \operatorname{erf}\left(2\frac{\sqrt{r^2 - y^2}}{\sqrt{w}}\right) \\ & - 8(r^2 - y^2) \operatorname{erfc}\left(2\frac{\sqrt{r^2 - y^2}}{\sqrt{w}}\right) \end{aligned} \right) \end{aligned} \right) dy \\
 & = \frac{\pi}{64} \left(\begin{aligned} & 4r(8r^2 + w) \exp\left(-4\frac{r^2}{w}\right) \\ & + \sqrt{\frac{\pi}{w}} \left(w(16r^2 - w) \operatorname{erf}\left(2\frac{r}{\sqrt{w}}\right) - 64r^4 \operatorname{erfc}\left(2\frac{r}{\sqrt{w}}\right) \right) \end{aligned} \right) \quad (25)
 \end{aligned}$$

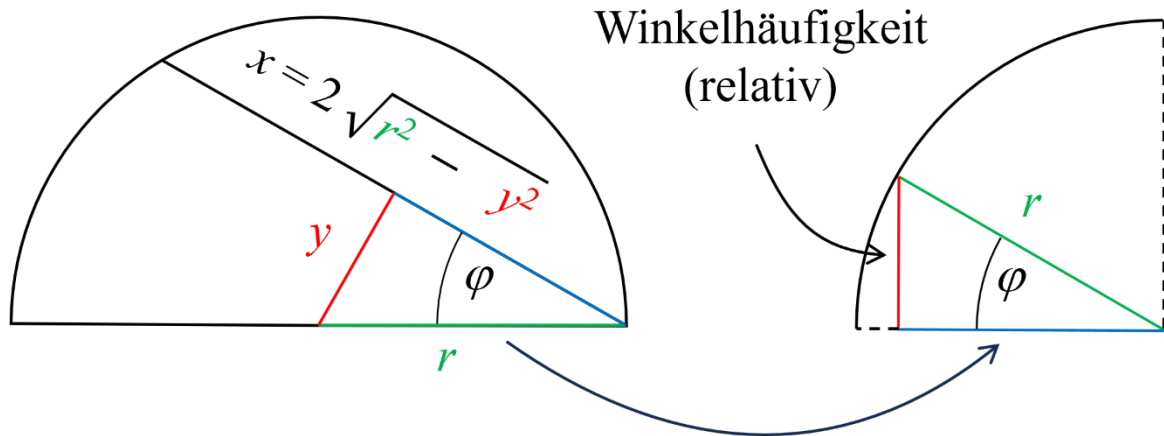


Abbildung 21: Konstruktionszeichnung. Durch den Sinus des Winkels φ kann die Strecke y (rot) bestimmt werden, die gleich der relativen Häufigkeit des Winkels φ ist. Die Verwendung einer trigonometrischen Funktion kann umgangen werden, indem über y anstatt über φ integriert und die Strecke x mithilfe des Satzes des Pythagoras bestimmt wird.

Unter der Annahme, dass jedes Teilchen, das in das Polymer eindringt, ein Nukleophil ist, welches mit einer am Polymer gebundenen Acetatgruppe reagiert, kann die Konzentration der eingedrungenen Teilchen mit der Konzentration an Vinylalkoholeinheiten im Polymer gleichgesetzt werden. Der Hydrolysegrad kann berechnet werden, indem der Quotient aus der relativen Vinylalkoholkonzentration und dem Kugelvolumen gebildet wird. So kann die Gleichung (26) erhalten werden:

$$HG = \frac{3}{256 r^3} \left(\frac{4 r (8 r^2 + w) \exp\left(-4 \frac{r^2}{w}\right)}{\sqrt{\frac{\pi}{w}}} \left(w (16 r^2 - w) \operatorname{erf}\left(2 \frac{r}{\sqrt{w}}\right) - 64 r^4 \operatorname{erfc}\left(2 \frac{r}{\sqrt{w}}\right) \right) \right) \quad (26)$$

Durch die Gleichung (26) kann der Hydrolysegrad jedes im Reaktionssystem befindlichen Polymers zu jedem Punkt der Reaktionszeit bestimmt werden, wobei wie oben erwähnt bei Simulationen nur die Weite w in Stellvertretung der Zeit manipuliert wird, um das Bestimmen des Diffusionskoeffizienten zu umgehen. Das bedeutet, dass die Hydrolysegradverteilungen nur mithilfe dieser Gleichung vollständig simuliert werden können, sowie die Hydrolyse von

hydrolysierbaren Verzweigungsstellen (HYC) ausgeschlossen wird (da sich dadurch das Volumen und somit der Radius ändert). Allerdings ist eine Gleichung, die den geometrischen Effekt ausdrückt, der zur Blockbildung beiträgt, auch mit den Umformungen, die zur Lösung der Gleichung (25) notwendig waren noch immer nicht aufstellbar. Die entsprechende Gleichung beinhaltete weiterhin eine trigonometrische Funktion für die Beschreibung der x -Koordinate. Eine numerische Integration könnte das Problem lösen, allerdings wäre der Ausdruck, der zu den gewünschten Werten führte, beliebig lang oder beliebig ungenau. Da eine Ungenauigkeit bei der Beschreibung somit praktisch nicht auszuschließen ist, wird in dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt, der die Problemstellung angemessen genau lösen kann.

Die Alternativlösung wird im Folgenden als System B und die präzise Lösung als System A betitelt. Der Ausgangspunkt der Alternativlösung ist die Gleichung (23). Anstatt eine Ausbreitung der eintretenden Nukleophilen in alle Richtungen zu betrachten, wird nun nur noch die Ausbreitung in direkter Richtung des Partikelursprungs betrachtet. Dabei muss beachtet werden, dass alle Abstände aufgrund der Kugelbeschreibung ein maximales Volumen haben, was zu einer maximalen Teilchenanzahl führt, was wiederum eine Maximalkonzentration miteinschließt. Das Maximalvolumen und somit die Maximalkonzentration ist bei dieser Beschreibung gegeben durch die Oberfläche ($4 \pi (r - x)^2$) die durch den Abstand beschrieben wird.

$$\begin{aligned}
 & \int_0^r 4 \pi (r - x)^2 \left(\exp\left(-\frac{x^2}{w}\right) - \frac{\sqrt{\pi} x^2}{w} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{x^2}}{w}\right) \right) dx \\
 &= \frac{\pi}{12} \left(\begin{aligned} & 2 r \left(\exp\left(-\frac{r^2}{w}\right) (2 r^2 + 5 w) - 8 w \right) \\ & + \frac{\sqrt{\pi} \left(3 w (4 r^2 + w) \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{w}}\right) - 4 r^4 \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{w}}\right) \right)}{\sqrt{w}} \end{aligned} \right) \quad (27)
 \end{aligned}$$

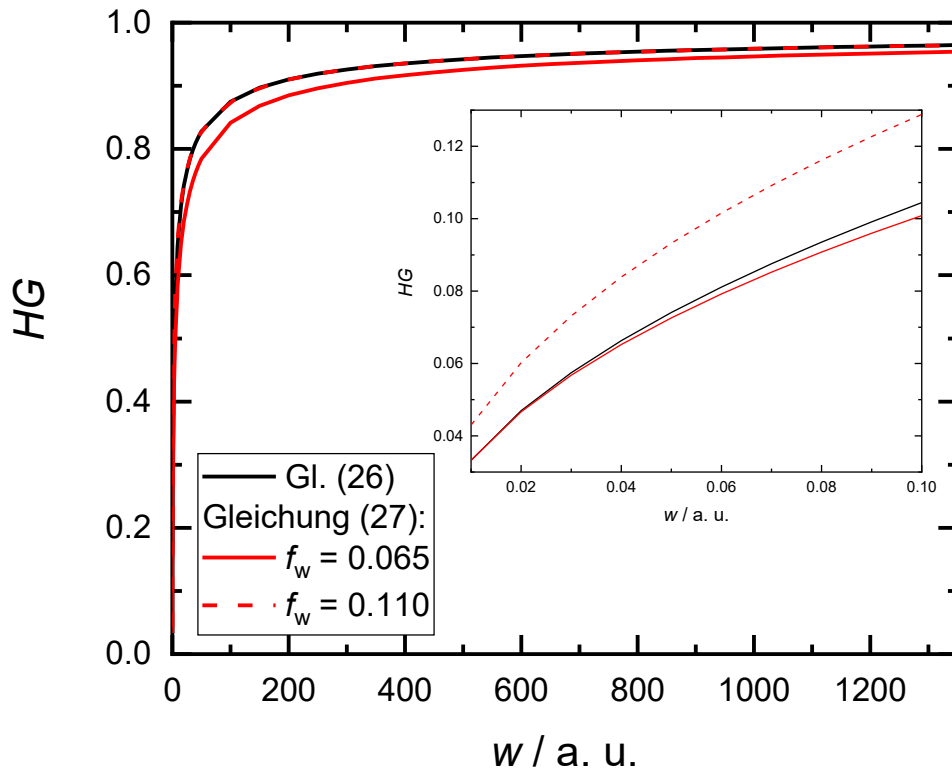


Abbildung 22: Vergleich der Systeme A und B. Berechnet wurde der Hydrolysegrad bei der Variation der Weite w . Für die Berechnung der Werte des Systems A wurde die Gleichung (26) und für die des Systems B die Gleichung (27) geteilt durch $\frac{4}{3} \pi r^3$ genutzt. Bei der Gleichung (27) wurde die Variable w mit dem Faktor f_w multipliziert, um eine Deckung der HG -Werte der beiden Systeme zu erzwingen. Für sehr kleine Umsätze wurde der Wert $f_w = 0.065$ und für größere der Wert $f_w = 0.110$ gefunden.

Die Gleichung (27) wird dazu verwendet, um festzustellen, wie stark die Abweichungen von System A und System B sind. In Abbildung 22 ist der Verlauf der beiden Gleichungen gezeigt, wobei die schwarze Kurve mit der Gleichung (26) berechnet wurde, während die roten Kurven die Gleichung (27) zur Grundlage haben, bei der die Variable w mit einem Vorfaktor f_w belegt und die Ergebnisse durch $\frac{4}{3} \pi r^3$ geteilt wurden. Aufgrund dessen, dass für die Entwicklung des Systems B keine Winkelabhängigkeit berücksichtigt wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse von denen, die mit System A bestimmt werden in Abhängigkeit des Hydrolysegrades abweichen. Umso erstaunlicher ist es, dass durch einen Vorfaktor

$f_w \approx 0.11$ die Gleichungen über nahezu den gesamten Bereich zur Deckung gebracht werden können. Nur bei einem sehr niedrigen w -Wert ist ein f_w -Wert von $f_w \approx 0.065$ notwendig, um die Ungenauigkeiten auszugleichen. Durch die Unterscheidung der Weiten in beiden Systemen und die Kopplung über den Hydrolysegrad ist anzunehmen, dass die Abweichungen bei allen Hydrolysegraden geringgehalten werden können.

Da zu jedem Zeitpunkt der Simulation jeder Hydrolysegrad jedes Polymers bekannt ist, ist sowohl der Hydrolysegrad vor und nach einer Reaktion bekannt. Dadurch, dass jedem Hydrolysegrad jedes Polymers eine bestimmte Weite zugeordnet werden kann, sind auch die (gelösten) Funktionen, die das System beschreiben vor und nach einem Hydrolyseschritt bekannt. Unter der schon geäußerten Annahme, dass die Diffusion der Nukleophile die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und mit der weiteren Annahme, dass die Monomersegmente ihren Abstand zur Polymeroberfläche beibehalten, kann darauf geschlossen werden, dass die Acetatdichte im Polymer komplementär zu der Nukleophildichte, die durch die Diffusionsgleichungen bestimmt wird, verläuft. Daher kann die Wahrscheinlichkeit bei welchem Abstand zur Partikeloberfläche die Reaktion stattfindet bestimmt werden, indem die Differenz der Funktionen vor und nach einer Reaktion gebildet wird. Die Funktion, die dabei entsteht, ist durch Gleichung (28) gegeben, wobei w die Weite des Ist-Zustands abbildet, und v die Weite des zukünftigen Zustands. Das Integral im Nenner wurde zu Normierungszwecken eingesetzt, sowie x und w auf den Radius bezogen wurden:

$$\begin{aligned}
& \frac{\pi r^2 \int_0^x (x^2 - 1) (e^{-x^2/v} - e^{-x^2/w} + \sqrt{\pi} x c) dx}{\pi r^2 \int_0^1 (x^2 - 1) (e^{-x^2/v} - e^{-x^2/w} + \sqrt{\pi} x c) dx} \\
& = \\
& \frac{2 x e^{x^2(v+w)/(vw)} (a_{w_1} e^{-x^2/v} - a_{v_1} e^{-x^2/w}) + \sqrt{\pi} (b_{v_1} - b_{w_1} + 4 x^2 (x^2 - 2) c)}{2 (a_{w_2} e^{-x^2/v} - a_{v_2} e^{-x^2/w}) + \sqrt{\pi} \left(b_{v_2} - b_{w_2} + 4 x^2 \left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{v}}\right)}{\sqrt{v}} - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{w}}\right)}{\sqrt{w}} \right) \right)} \\
& \quad a_{v_1} = 4 + v - x^2 \quad b_{v_1} = (v - 4) \sqrt{v} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{v}}\right) \\
& \quad a_{w_1} = 4 + w - x^2 \quad b_{w_1} = (w - 4) \sqrt{w} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{w}}\right) \\
& \quad a_{v_2} = 2 + v \quad b_{v_2} = (v - 4) \sqrt{v} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{v}}\right) \\
& \quad a_{w_2} = 2 + w \quad b_{w_2} = (w - 4) \sqrt{w} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{w}}\right) \\
& \quad c = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{w}}\right)}{\sqrt{w}} - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{v}}\right)}{\sqrt{v}}
\end{aligned} \tag{28}$$

Mithilfe der beschriebenen Wahrscheinlichkeit ist es möglich, die Koordinate der Reaktion zu bestimmen, jedoch nicht, ob an dem bestimmten Ort eine OH-Blockerweiterung wahrscheinlicher ist als an einem anderen Ort.

Bei einer Verseifungsreaktion kann es entweder zu der Erweiterung eines bereits existierenden oder zu der Bildung eines neuen OH-Blocks kommen (Abbildung 23). Bei der Bildung eines neuen OH-Blocks, wird fast immer ein OAc-Block geteilt, weshalb die Begriffe OH-Blockerweiterung und OAc-Blockteilung eingeführt werden. Eine Ausnahme, bei der es weder zu einer OH-Blockerweiterung noch zu einer OAc-Blockteilung kommt, ist wenn die Reaktion an einem Fragmentende stattfindet. Bei den Berechnungen der Wahrscheinlichkeiten im Programmablauf wird diese Wahrscheinlichkeit der der OAc-Blockerweiterung zugeordnet.

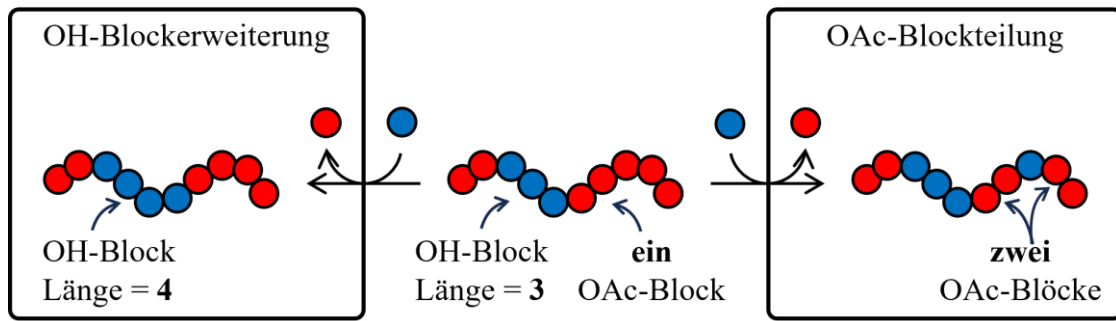


Abbildung 23: Beispiel einer OH-Blockerweiterung und einer OAc-Blockteilung.

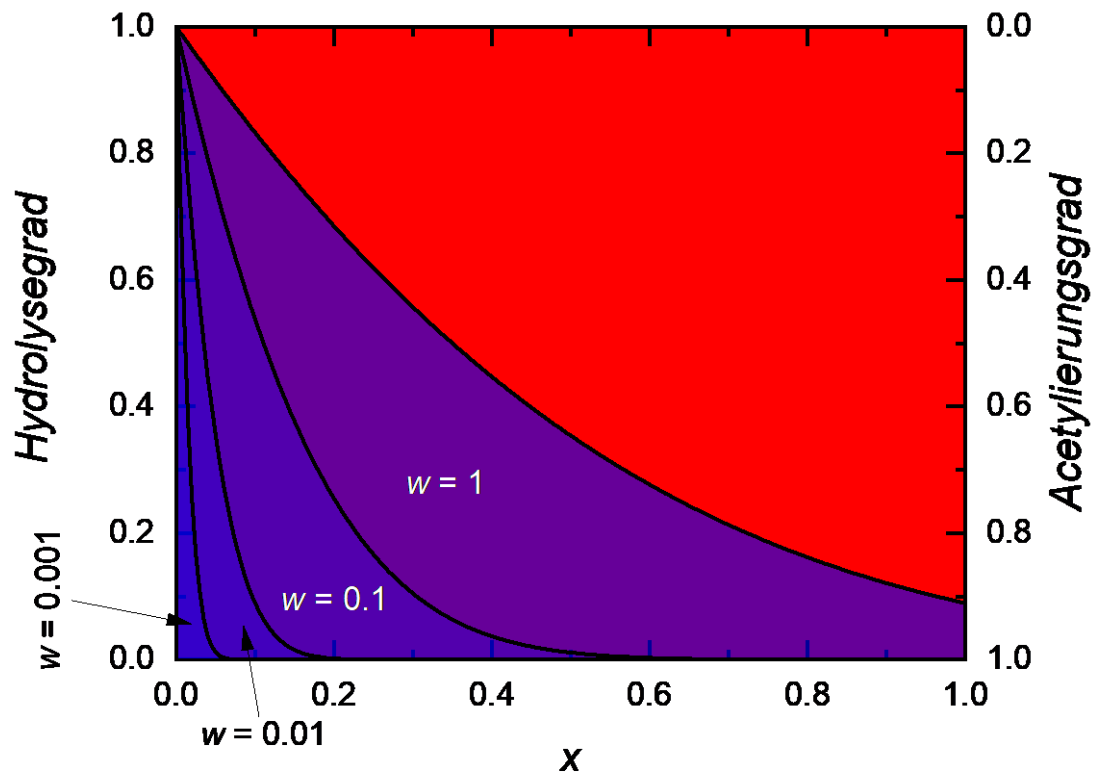


Abbildung 24: HG- x -Diagramme (x = Ortskoordinate) berechnet mit Gleichung (23) mit verschiedenen Weiten ($w = 4 Dt$). Die roten Flächen stellt die relative OAc-Konzentration und die blauen Flächen die OH-Konzentration dar (violett: angedeutete Transparenz). Der Acetylierungsgrad (rechte Ordinatenachse) ist gegenläufig zu dem Hydrolysegrad (linke Ordinatenachse).

Die Wahrscheinlichkeit, ob eine OH-Blockerweiterung, oder ob eine OAc-Blockteilung stattfindet, wird berechnet, indem der Quotient aus 2 und der durchschnittlichen OAc-Blocklänge gebildet wird. Der Grund dafür ist, dass ein Block, OH oder OAc, im Normalfall zwischen zwei Blöcken der jeweils anderen Monomerart liegt (ein einzelnes Monomer in der Folge wird hier ebenfalls als Block bezeichnet). Durch die Bestimmung des Reaktionsortes, ist es jedoch möglich, die an diesem Ort wahrscheinlichste tatsächliche (nicht durchschnittliche) Blocklänge zu bestimmen, wodurch die Wahrscheinlichkeit der OH-Blockerweiterung ortsspezifisch abgeändert wird. Unter der Verwendung des Systems B spiegelt die Gleichung (23) direkt den ortsspezifischen Hydrolysegrad wider, wodurch das örtliche OAc-OH-Verhältnis bekannt ist. Dabei ist es jedoch nicht bekannt, ob die OH- und OAc-Gruppen einem Fragment oder mehreren Fragmenten zugeordnet sind. Sollten die Gruppen nur einem Fragment zugeordnet sein, ist die Wahrscheinlichkeit einer OH-Blockerweiterung vermutlich höher. In Abbildung 24 ist die Gleichung (23) mit verschiedenen Weiten dargestellt. Wie an vorheriger Stelle bereits erwähnt, ersetzt die Weite w das Produkt $4 Dt$, wodurch der Einfluss der Zeit simuliert wird. Da so die Diffusion beschrieben wird, welches als limitierender Schritt angenommen wird, hat die Weite einen direkten Einfluss auf den HG . In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass bereits bei einem sehr geringen Hydrolysegrad ($w = 0.001$) an der Polymeroberfläche ($x = 0$) eine Acetatdichte von 0 vorliegt. Eine Acetatdichte von 0 nach nur einer Reaktion auf einem Fragment ist sehr unwahrscheinlich und sogar unmöglich, wenn das Polymer keine Fragmente der Länge 1 besitzt. Da das Modell selbst nicht als ein Knäuel, sondern als eine Kugelpackung beschrieben ist, kann es sich bei solch kleinen Dichten nur um einzelnen Abschnitte ungeachtet von der Vorstellung einer Kette handeln. Im Fall, dass die OH- und OAc-Gruppen einem Fragment zugeordnet sind, kann jedem Fragment eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden. Dazu wird die relative OAc-Blocklänge in Bezug auf den betrachteten Abschnitt bestimmt (Gleichung 29):

$$I_{\text{OAc,Abschnitt}} = N_{\text{OH}} \left(\frac{1}{HG} - 1 \right) \quad (29)$$

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass Acetatgruppen sich zufällig an dem gegebenen Abstand befinden. In diesem Fall ist das OH/OAc-Verhältnis des betrachteten Fragments vermutlich unterschiedlich zu dem abstandsspezifischen Verhältnis. Das heißt, dass das OH/OAc-Verhältnis des Fragments zu dem abstandsspezifischen Verhältnis beiträgt. Der

Grund ist, dass sich ein Fragment im Polymer in alle Richtungen fortsetzen kann und somit ein Teilstück des Fragments einen bestimmten Abstand zum Polymermittelpunkt nur durchlaufen kann, sodass nur ein kleiner Anteil der Monomerdichte in die Dichtebeschreibung mit einfließt. Dabei erhöht sich die Wahrscheinlichkeit dieser „zufälligen“ Auswahl mit der Fragmentlänge. Es kann angenommen werden, dass sich ein Fragment innerhalb des Partikels nicht geradlinig fortsetzt, sondern schleifenähnlich. Durch eine Vereinfachung, dass die Fragmente sich kugelförmig in dem Partikel anordnen, kann abgeschätzt werden, wie hoch der Anteil jeder Verzweigung bei der „zufälligen“ Auswahl ausfällt. Dazu werden die Schnittflächen, die sich mit der gekrümmten Ebene des Abstands (Abbildung 25: gestrichelter Kreis) und der Fragmentkugel (Abbildung 25: beliebiger farbiger Kreis) ergeben, ins Verhältnis gesetzt werden. Die Flächen der entstehenden Kugelkappen werden vereinfacht als Kreisinhalt am Äquator berechnet (Abbildung 25):

$$l_{\text{OAc,Zufall}} = \frac{N_{\text{OAc}}^{2/3}}{4 (1-x)^2} \quad (30)$$

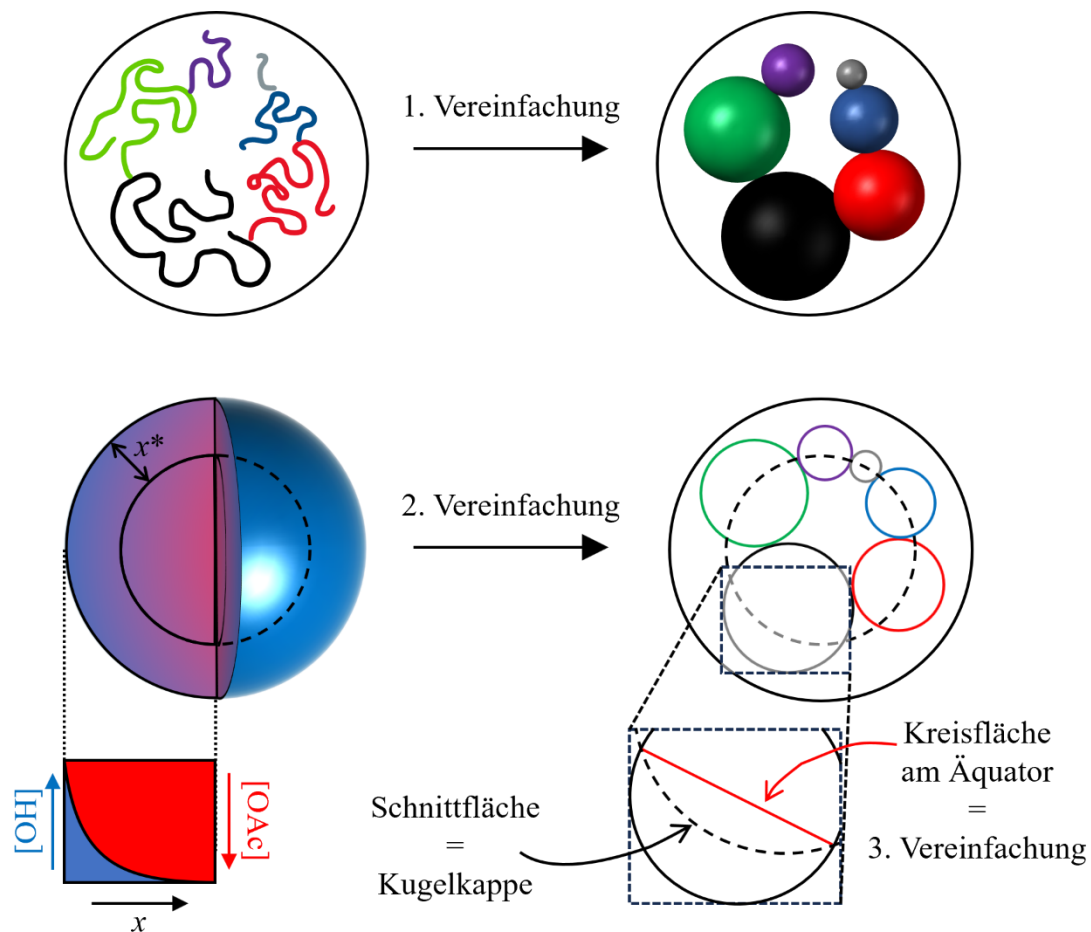


Abbildung 25: Vereinfachungen bei der Berechnung der zufälligen Auswahl von Fragmenten. Oben: erste Vereinfachung. Die farblich markierten Fragmente innerhalb des Polymerpartikels (schwarzer Kreis) werden als Kugeln betrachtet, deren Volumina proportional zu den enthaltenen Monomereinheiten sind. Unten: weitere Vereinfachungen. Alle Fragmente werden gleich betrachtet (gewichtet nach Monomereinheiten) → Verschiebung aller Fragmentkugeln auf den gesuchten Abstand (x^* , gestrichelter Kreis). Die durch den Schnitt des gesuchten Abstands x^* mit den Fragmentkugeln entstehenden Kugelkappen werden als Kreisfläche mit dem Radius der jeweiligen Fragmentkugeln berechnet. Aus den Schnittflächen werden die Wahrscheinlichkeiten berechnet.

Die Länge der OAc-Blöcke innerhalb des betrachteten Abstands ergeben sich durch die Kombination der durch Gleichung (29) berechneten Fragmentabschnitts- und der Zufallslänge, die durch Gleichung (30) bestimmt wird. Dazu muss vorher das Verhältnis abgeschätzt werden, zu dem die beiden Längen miteinander addiert werden. Ebenso wie bei der Bestimmung der Zufallslänge wird dazu das System als Kugelpackung betrachtet und die Abstandsoberfläche als Ebene und nicht als Kugel.

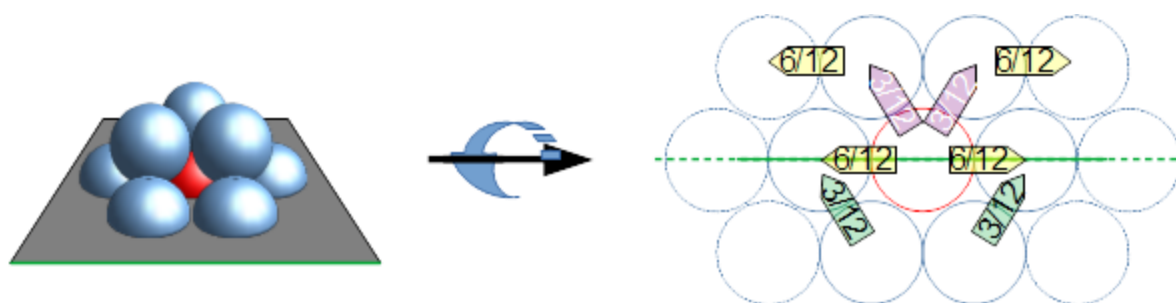


Abbildung 26: Schematische Darstellungen der dichtesten Kugelpackungen. Links ist eine Kugelpackung dreidimensional dargestellt, die in einer Ebene (grau) liegt. Oberhalb der Ebene liegen drei blaue Kugeln, die direkten Kontakt zu der mittleren roten Kugel haben. Unterhalb der Ebene verhält es sich ebenso, wird aber durch die Ebene verdeckt. In der Ebene liegen sechs blaue Kugeln, die mit der zentralen Kugel in Kontakt stehen (2 verdeckt). Rechts ist ein vereinfachter Querschnitt gezeigt, in der die Ebene durch eine Grüne Linie angedeutet ist. Wenn die rote Kugel zufällig mit einer blauen Kugel verbunden wird, besteht eine Chance von $\frac{6}{12}$, dass die Verbindung auf der Ebene liegt, eine von $\frac{3}{12}$, dass die zweite Kugel oberhalb der Ebene liegt und eine von $\frac{3}{12}$, dass die zweite Kugel unterhalb der Ebene liegt.

In Abbildung 26 ist die Kugelpackung, die in und um die Ebene liegt, dargestellt. Eine Kette (Fragment) wird gebildet, indem die Kugeln der Kugelpackung miteinander verbunden werden. Ausgehend von der rot markierten Kugel sind zwölf Richtungen möglich, wobei sechs davon in der Ebene liegen. Daraus ergibt sich eine A-posteriori-Problematik. Da die Fortpflanzung eines Fragments in 12 Richtungen möglich ist und durch 6 der Richtungen die Ebene nicht verlassen wird, ergibt sich als erster Term einer Summe die Wahrscheinlichkeit von $p = \frac{1}{2}$. Wenn das Fragment sich von der Ebene wegbewegt, besteht eine Chance von 25%, dass die nächste Einheit wieder auf der Ebene landet und eine 50%ige Chance, dass sich das betrachtete Fragment parallel zur Ebene bewegt. Das bedeutet, dass sobald ein Fragment die Ebene kreuzt, die Wahrscheinlichkeit sehr hoch ist, dass dieses Fragment sich um die Ebene herumbewegt und diese mehrere Male kreuzt. Im Mittel ist dadurch das OH-OAc-Verhältnis auf der Ebene gleich dem in dem mäandernden Fragment und umgekehrt. Die weiteren Terme sind das Produkt aus 0.25 und 0.5^n , wobei n der aktuelle Index der Monomereinheiten beginnend mit $n = 1$ darstellt. Die Summe der Terme von $n = 0$ bis $n = \infty$ konvergiert bei $\frac{1}{4}$, sodass der Anteil der Wahrscheinlichkeit der durch die Acetatdichte bestimmt wird als 75% angegeben werden kann. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist in Gleichung (31) angegeben:

$$\begin{aligned}
l_{\text{Fragment, Wahrscheinlichkeit}} &= \frac{3}{4} l_{\text{OAc, Abschnitt}} + \frac{1}{4} l_{\text{OAc, Zufall}} \\
&= \frac{3}{4} N_{\text{OH}} \left(\frac{1}{HG} - 1 \right) + \frac{N_{\text{OAc}}^{2/3}}{16 (1 - x)^2}
\end{aligned} \tag{31}$$

Durch die Gleichung (31) kann das Fragment bestimmt werden, auf der die Hydrolyse durchgeführt wird, indem die Quotienten der jeweiligen Längen mit der Summe aller Längen gebildet werden. Der erste Term der Gleichung besagt, dass das Fragment, das bereits verseift wurde in Relation schneller verseift wird als jene, die noch nicht reagiert haben. Das liegt daran, dass durch die Diffusion die Partikel von außen nach innen reagieren und eben jene Fragmente, die bereits weiter außen gefunden wurden, auch weiter außen verbleiben. Da durch die Gleichung (31) das Fragment bestimmt werden kann, auf dem die Hydrolyse stattfindet, kann die Gleichung (29) durch die Anzahl der OAc-Blöcke geteilt werden, um die durchschnittliche Blocklänge zu erhalten. Durch den Einsatz der durchschnittlichen Blocklänge in die Gleichung (32) wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, ob es bei der Verseifungsreaktion zu einer OH-Blockerweiterung oder zu einer OAc-Blockteilung kommt.

$$p_{\text{OH-Blockerweiterung}} = \frac{2}{l_{\text{OAc}}} \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{OAc-Blockteilung}} = \frac{l_{\text{OAc}} - 2}{l_{\text{OAc}}} \tag{32}$$

II|4.2 Gleichungsumstellungen durch Ersatzfunktionen

Nicht alle Gleichungen aus dem letzten Abschnitt können so verwendet werden, wie sie angegeben wurden, da die Gleichungen für einige Rechnungen umgestellt werden müssen. In allen Fällen, bei denen das notwendig ist, ist die Umstellung nicht möglich, weil in allen Gleichungen jede Variable sowohl zur Beschreibung einer Exponentialfunktion und einer Fehlerfunktion verwendet wird, sodass keine Umkehrfunktion zur Separation einer Variable führen kann. Daher müssen in all diesen Fällen möglichst genaue Ersatzfunktionen gefunden werden. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Daten mithilfe der Gleichungen erzeugt, deren Umkehrfunktionen gefunden werden müssen, und die Parameter einer bekannten Funktion an

die Datenpunkte angepasst. Die Parameter, die für die geeigneten Funktionen gefunden wurden, haben keinerlei physikalische Bedeutung (diese sind durch die Parameter/Variablen der ursprünglichen hergeleiteten Gleichungen gegeben).

Nach dem Sichten der Ergebnisse des Grundmodells wird das Modell durch Erweiterungen optimiert. Für die Erweiterung durch die „Vorhydrolyse“, welche in Kapitel II|5.3 beschrieben wird, wird die Umstellung der Gleichung (26) nach w benötigt. Bei der hier schon vorgegriffen „Vorhydrolyse“ findet eine Verseifung aller Polymere ohne die beschriebene Berücksichtigung der Diffusion statt. Die bereits teilverseiften virtuellen Polymere werden ab einem vorher definierten HG , dem Übergabe- HG , für die weitere Hydrolyse oberhalb dieses HG s durch das Modell beschrieben, welches die Diffusion berücksichtigt. Da wie im Abschnitt II|4.1 die Weite w einen direkten Einfluss auf den HG hat, ist es notwendig, w über den erreichten HG zu berechnen, um die Übergabe der beiden Modelle zu realisieren.

Das Finden einer einfachen Ersatzfunktion wird stark vereinfacht, wenn es gelingt, die Variablen zu reduzieren. Die Reduzierung der Variablen ist in diesem Fall möglich, indem die Weite w durch die Weite v ersetzt wird, die definiert ist als $v = w/r^2$. Dadurch wird der Radius aus der Gleichung gekürzt und die Anpassung erfolgt für v in zwei anstelle von drei Dimensionen. Von großem Vorteil bei der Suche der Funktion ist, dass durch den Grund (Wechsel der Modellbeschreibung) für die Umstellung der Wertebereich in dem präzise Ergebnisse erforderlich sind bekannt ist. Da der Übergabe- HG von der Vorhydrolyse zu dem diffusionsbasierten Modell bei einem HG unter 50% vermutet wird, ist die Präzision nur für v -Werte, die einem $HG < 50\%$ entsprechen, hochzuhalten. Die Ersatzfunktion (33), die die v -Werte in Abhängigkeit vom Hydrolysegrad beschreibt lautet:

$$\log(v - 1) \approx A \left(\left(\frac{\max - \min}{HG - \min} \right)^{\frac{1}{s}} - 1 \right)^{-\frac{1}{h}} \quad (33)$$

$$\min = 0.028 \quad \max = 1.00 \quad A = 1.30 \quad h = 2.71 \quad s = 0.30$$

und ist für Weiten unterhalb von $HG = 75\%$ sehr genau. Um bei der Simulation die gesuchten w -Werte zu erhalten, ist die Multiplikation der ermittelten v -Werte mit dem Quadrat der jeweiligen Radien notwendig.

Für das System B ist ebenso eine Umstellung von dem Hydrolysegrad auf die Weite w vonnöten. Da es sich bei der Umstellung um eine ähnliche Problematik handelt, wird das beschriebene Vorgehen bei der Entwicklung der Gleichung (34) wiederholt. In diesem Fall erfolgt die Verwendung der Gleichung jedoch über den gesamten Reaktionsverlauf, sodass die Genauigkeit für jeden Hydrolysegrad hoch sein muss. Daher wurde sich für eine Kompositlösung entschieden (Gleichung 34):

$$w \approx \frac{\left(\frac{k^n}{\frac{\max - \min}{HG - \min} - 1} \right)^{\frac{1}{n}}}{r^2}$$

$HG \leq 0.415:$	$\min = 0.003$	$k = 0.703$	
	$\max = 1.24$	$n = 0.524$	
$0.415 < HG \leq 0.898:$	$\min = -0.033$	$k = 0.289$	(34)
	$\max = 0.988$	$n = 0.574$	
$0.898 < HG \leq 0.997:$	$\min = -0.736$	$k = 0.066$	
	$\max = 1.00$	$n = 0.501$	
$HG > 0.997:$	$\min = -0.955$	$k = 0.051$	
	$\max = 1.00$	$n = 0.500$	

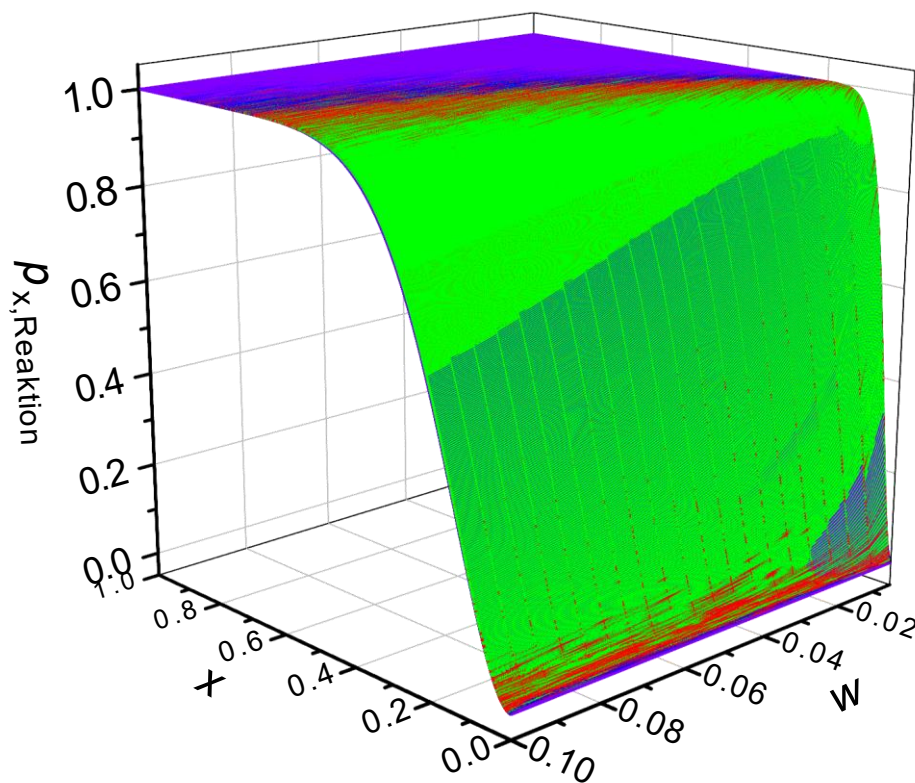


Abbildung 27: 3D-Diagramm der Gleichung (28) gegen x und w aufgetragen. Die Weite v (nach Hydrolyseschritt) wurde durch $w \cdot f_w$ substituiert. Mit den verschiedenen Werten $f_w = 1.1$ (grün), $f_w = 1.01$ (rot), $f_w = 1.001$ (blau) und $f_w = 1.0001$ (violett) kann gezeigt werden, dass die Vorfaktoren nur einen sehr geringen Einfluss auf die Funktion haben. Die Faktoren entsprechen einem Hydrolyseschritt auf noch nicht verseiften Polymerketten der Längen 10, 100, 1000 und 10000.

Die Auftragung einer Gleichung gegen die gesuchte Größe mit anschließender Anpassung durch eine geeignete Funktion führt nicht zwangsläufig zum Erfolg. Bei Gleichungen, die mit einzelnen „Standardfunktionen“ (Sammlung von Anpassungsfunktionen, die bei einer geeigneten Software [Origin, QtiPlot, SciDaVis...] vorhanden ist) nur schwer zu beschreiben sind, kann eine Kombination aus mehreren „Standardfunktionen“ zu einem befriedigenden Ergebnis in Bezug auf die Genauigkeit führen, offenbart jedoch das Risiko, dass die gefundene Ersatzfunktion selbst nicht auf die gesuchte Größe umstellbar ist. Dieses Risiko kann umgangen werden, indem zwischen dem Auftragen der Werte und dem Suchen und Anpassen einer Ersatzfunktion die Achsen so vertauscht werden, dass auf der Ordinatenachse die gesuchten Werte ablesbar sind. Zusätzlich ist darauf zu achten, dass die verwendete Ersatzfunktion als explizite Gleichung ausgedrückt wird.

Die Gleichung (28) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, an welcher Koordinate die Reaktion stattfindet. Gewünscht ist eine Gleichung, in die eine Zufallszahl eingesetzt werden kann, um daraus die Ortskoordinate x zu bestimmen. Die Ersatzfunktion, die gefunden werden muss, ist deutlich komplizierter als die oben beschriebenen Beispiele. Ebenso wie oben können die Ortskoordinate und die Weiten auf den Radius bezogen werden, um die Variablen zu reduzieren. Die Weite v kann durch das Produkt aus w und f_w ersetzt werden, um den Bezug auf die Weite w zu erhalten. Dadurch kann die Variable v durch das Produkt der Variable w und dem neuen Parameter f_w ersetzt werden, was im ersten Moment nicht sinnvoll erscheint. Abbildung 27 zeigt die Funktionen mit unterschiedlichen f_w als dreidimensionale Auftragungen. Bei dem Bild fällt auf, dass die unterschiedlichen Faktoren die Funktion nur in sehr geringen Maß ändern. Daher kann jeder beliebige Faktor im sinnvollen Bereich (z. B. $f_w = 0.001 \triangleq$ Hydrolyse einer Monomereinheit eines Polymers der Kettenlänge 1000) verwendet werden, sodass die vierte Dimension entfällt. Die gefundene Gleichung (35):

$$\begin{aligned}
 x_{\text{Reaktion}} &= \left(1 + w_1 \left(\operatorname{erf}_{\text{inv}} \left(\frac{r_1 - x_0}{A} \right) - \operatorname{erf}_{\text{inv}} \left(-\frac{x_0}{A} \right) \right) \right) \sqrt{-\ln(1 - r_1)} w_2 \\
 w_1 &= \frac{P_m}{\left(1 + \left(\frac{K_a}{w} \right)^{H_a} \right) \left(1 + \left(\frac{w}{K_i} \right)^{H_i} \right)} + y_0 & w_2 &= v_m \frac{w^n}{K^n + w^n} \\
 A &= 0.501 & x_0 &= 0.500 & P_m &= 4.81 & K_a &= 1.73 \cdot 10^{13} \\
 H_a &= 0.095 & K_i &= 0.189 & H_i &= 1.69 & y_0 &= -0.079 \\
 v_m &= 0.320 & k &= 0.510 & n &= 1.24
 \end{aligned} \tag{35}$$

ist in Abbildung 28 als eine Matte aus roten Punkten auf der ursprünglichen Gleichung (grünes Gitter) dargestellt. Dabei ist auffällig, dass die Gleichung (28) durch die Gleichung (35) bei kleinen Weiten sehr exakt beschrieben ist, während die Genauigkeit bei hohen Weiten sinkt. Da die Mikrostruktur stark von der Geschichte des Polymers abhängt, ist es sehr wichtig, dass die Funktion am Anfang der Reaktion sehr gut beschrieben wird. Zu späteren Zeitpunkten der Reaktion dominiert die Mikrostruktur die Wahrscheinlichkeit der OH-Blockerweiterung. Die Erklärung ist, dass zu Beginn der Reaktion ausschließlich Acetatblöcke existieren, die sehr lang sind, sodass die Wahrscheinlichkeit, dass die Blöcke geteilt werden, sehr hoch ist. Nach wenigen Reaktionen ist es durchaus von Bedeutung, wo die Reaktion stattfindet, da sich die ortsspezifischen Wahrscheinlichkeiten stark voneinander unterscheiden können. So führt die

Auswahl eines Fragments, das noch nicht verseift wurde, zwangsläufig zu einer OAc-Blocktrennung. Daher unterscheiden sich die Wahrscheinlichkeiten von teilverseiften und nicht verseiften Fragmenten stark voneinander. Jedoch auch die Wahrscheinlichkeiten teilverseifter Fragmente können sich in der Anfangsphase stark voneinander unterscheiden. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto kürzer werden die OAc-Blöcke, wodurch die Wahrscheinlichkeit der OH-Blockerweiterung erhöht wird. Dadurch wird auch der relative Unterschied der Blocklängen und somit auch der relative Unterschied der Wahrscheinlichkeiten geringer, wodurch auch der Reaktionsort weniger Einfluss auf die Reaktionsentwicklung hat.

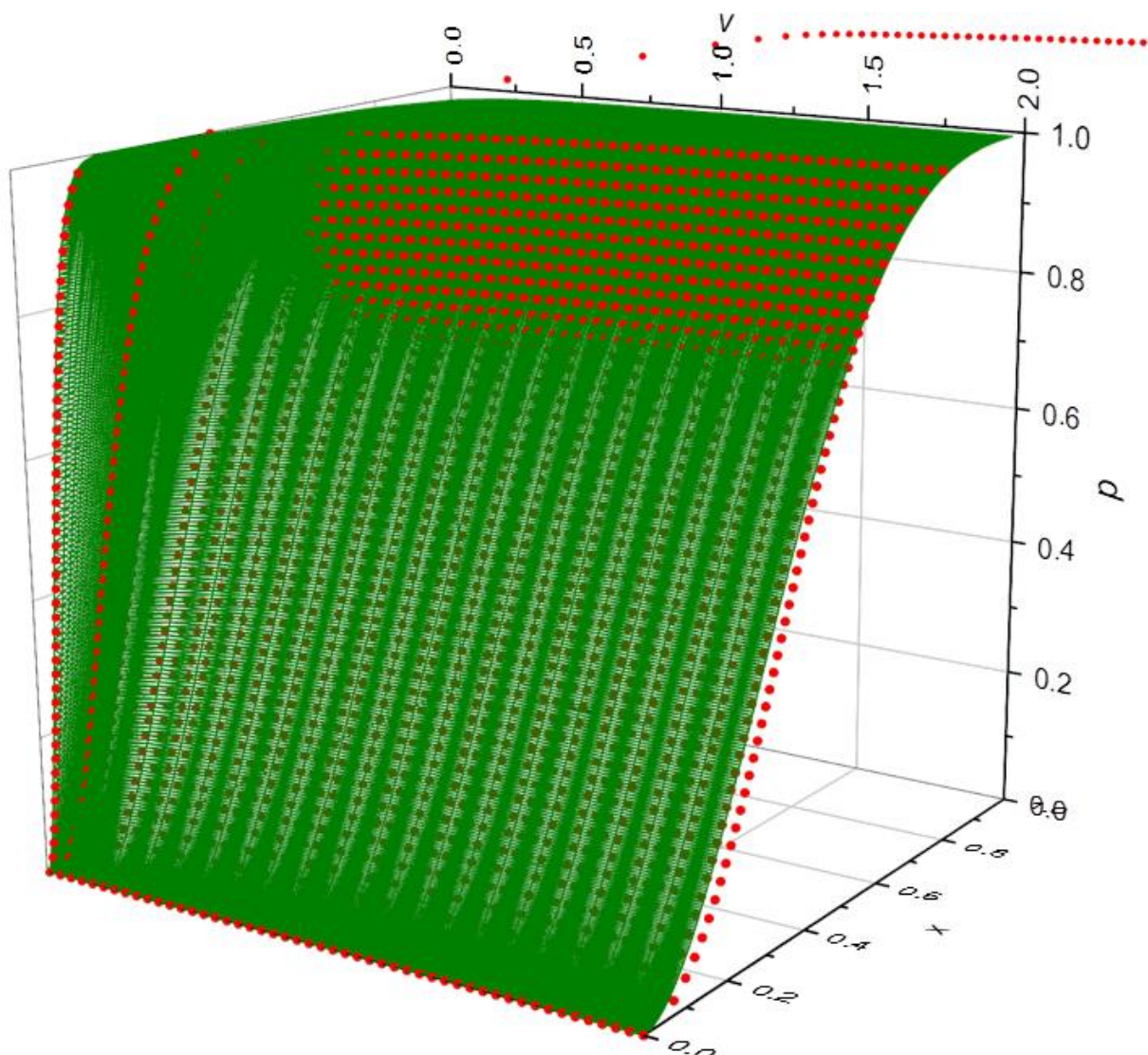


Abbildung 28: 3D-Diagramm der Gleichung (28) gegen x und w aufgetragen (grünes Gitter). Die Matte aus den roten Kugeln ist mit der Gleichung (35) berechnet, die als eine Ersatzfunktion für die Gleichung (28) verwendet wird.

II|4.3 Programmablauf

Bevor das Programm Änderungen an virtuellen Polymeren vornehmen kann, müssen diese geladen und vorbereitet werden. Die Polymere stammen direkt aus den Polymerisationssimulationen und wurden als Binärdateien zur Verfügung gestellt. Durch das Verseifungsprogramm werden die Dateien eingelesen und die Polymereigenschaften in einem binären Suchbaum organisiert. Der Suchbaum adressiert die Monomereinheiten bei der Vorauswahl der Polymere. Um die Simulationsdaten besser mit den Experimentaldaten vergleichen zu können (und um Rechenzeit zu sparen) findet eine Vorauswahl der Polymere anhand der experimentellen Molmassenverteilungen statt, sodass der Vergleich der simulierten mit den experimentellen Daten erleichtert wird. Allerdings entstehen daraus kleine Probleme, weil die experimentellen Verteilungen zu kleinen Massen abgeschnitten sind. Dadurch können Ungenauigkeiten bei den Gesamthydrolysegraden entstehen, die den systematischen Fortschritt der Reaktion und somit auch die Reaktionszeit stellvertreten. Daher können optional „Polymere“ mit kleinen Massen dem System nach einer Abschätzung hinzugefügt werden.

Die ausgewählten Polymere werden in einem Vektor organisiert und von dort aus für die Hydrolysereaktion vorbereitet. Durch die Polymerisation sind drei Monomerarten bekannt: OAc , OAc^{P} und OAc^{H} . Bei allen drei ist der Grundbaustein ein (Vinyl-)Acetat. Nicht bekannt durch die Polymerisation sind die Alkoholsubstituenten, da diese erst durch die Verseifungsreaktion entstehen. Für die Umsetzung des Modells müssen diese Alkoholsubstituenten den Polymeren als Eigenschaften zugeteilt werden. Dadurch sind dem Polymer quasi zwei Gattungen bekannt: Acetat und Alkohol. Der Alkohol wird weiter unterteilt in OH und OH^{P} . Bei dem ersten handelt es sich um eine Alkoholgruppe ohne besondere Eigenschaften. Das hochgestellte „P“ steht beim Alkohol ebenso wie beim Acetat (im ersten Teil erklärt) dafür, dass an dem Kohlenstoff des Rückgrats, an den der Alkoholsubstituent gebunden ist, eine persistente Verzweigung vorliegt. Der Acetatgattung werden noch die Arten OAc^{N} und $\text{OAc}^{\text{H,N}}$ hinzugefügt, wobei das „N“ für die Nachbarschaft zu einer Alkoholgruppe steht. Alle Monomerarten sind in Abbildung 29 nochmals dargestellt. Dabei wird anhand einer Verseifungsreaktion beispielhaft dargestellt, welche Alkoholarten aus den entsprechenden Acetatarten entstehen.

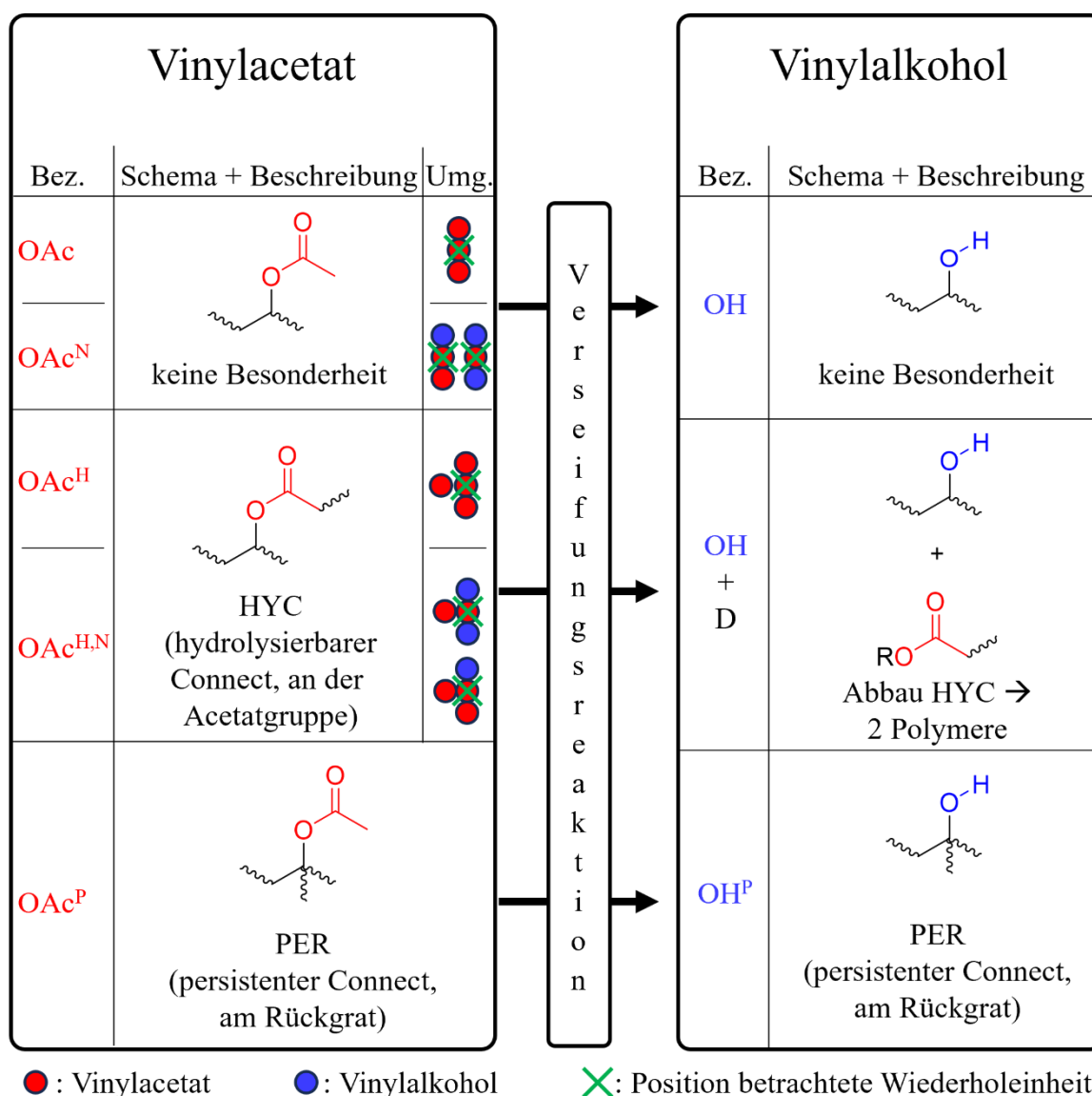


Abbildung 29: Monomerarten und ihre Besonderheiten. Beschreibung anhand der Verseifungsreaktionen. Die Basis der Bezeichnungen (Bez.) gibt an, ob die Wiederholeinheit den Vinylacetaten (OAc) oder den Vinylalkoholen (OH) zugehörig ist. Die hochgestellten Buchstaben geben einen Connect an (P $\triangleq$ PER; H $\triangleq$ HYC), oder ob sich in der direkten Umgebung (Umg.) ein Alkoholsubstituent befindet (N). D beschreibt ein Polymer (D $\triangleq$ dead chain = tote Kette).

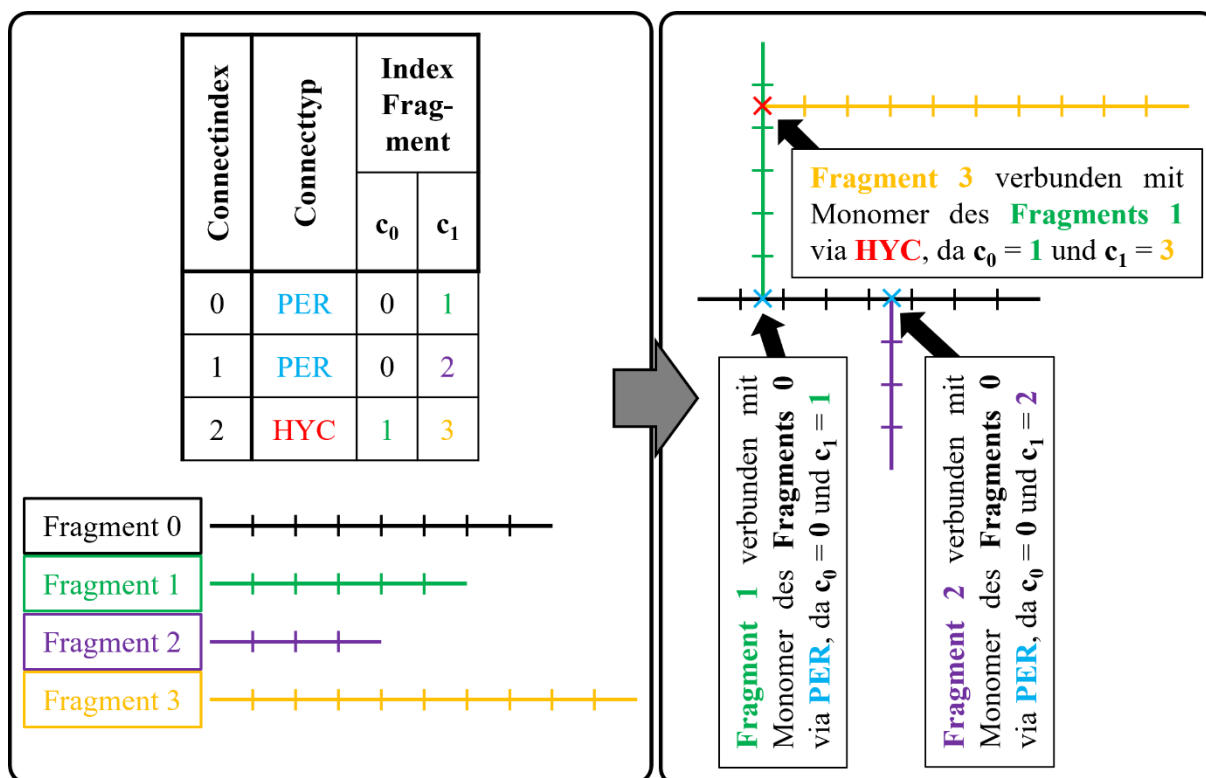


Abbildung 30: Zuordnung von Connects mit den entsprechenden Monomeren und Fragmenten anhand eines Beispiels.

Jedes Fragment innerhalb jedes Polymers erhält einen binären Vektor, um die Sequenzfolgen darzustellen. Dabei besitzt jeder Sequenzvektor ebenso viele Einträge, wie das Fragment Monomere besitzt. Den Acetatgruppen wird die „0“ zugeteilt und den Alkoholgruppen die „1“. Obwohl es sich um binäre Vektoren handelt, ist der Speicherbedarf enorm, da jede Monomereinheit für die Darstellung der Sequenzen ein Bit benötigt. Jeder Eintrag jedes Sequenzvektors ist bei der Erstellung dieser Vektoren auf „0“ gesetzt. Somit besteht jedes Polymer aus einem, bzw. mehreren Acetatblöcken der entsprechenden Kettenlänge.

Des Weiteren werden die Monomerarten und Connectdefinitionen falls nötig korrigiert. Ein Connect wird definiert durch die zwei Fragmente, die verknüpft werden und durch einen Connecttyp, durch den bekannt ist, ob der Connect durch eine Verseifungsreaktion aufgetrennt werden kann (HYC). Dadurch sind die Connecttypen quasi doppelt bestimmt, da während der Polymerisation, durch den Transfer zum Polymer, Monomere entsprechend des Reaktionsortes (Rückgrat oder Acetatgruppe) markiert werden. Dabei kann allerdings eine Markierung entstehen, die auf einen Connect verweist, ohne dass ein neues Fragment entstanden ist. Daher müssen Monomerarten, deren Eigenschaften nicht stimmen korrigiert werden, da es sonst bei der Hydrolysesimulation zu Fehldeutungen kommt. Da es im Fall der Verseifung von hydrolysierbaren Verzweigungen wichtig ist zu wissen, mit welchem Monomer das Fragment

verbunden ist, ist es auch wichtig, zu wissen, zu welchem Fragment das Monomer gehört. Daher wird dem ersten genannten Fragment (siehe c_0 in Abbildung 30) bei der Definition eines Connects das Monomer zugewiesen, das das zweite Fragment trägt (siehe c_1 in Abbildung 30). In seltenen Fällen kommt es vor, dass z. B. auf einem verzweigten Fragment der Länge 1 zwei Connects zu finden sind. Solche Sonderfälle müssen ebenso behandelt werden, indem beispielsweise zwei Fragmente miteinander verbunden werden, wenn in dem Fall der Fragmentlänge 1 mit einer persistenten Verzweigung sicher ist, dass der Connect auf dem Kettenende zu finden ist (und somit keinem Connect entspricht). Eine solche Korrektur ist anhand des beschriebenen Beispiels in Abbildung 31 schematisch dargestellt.

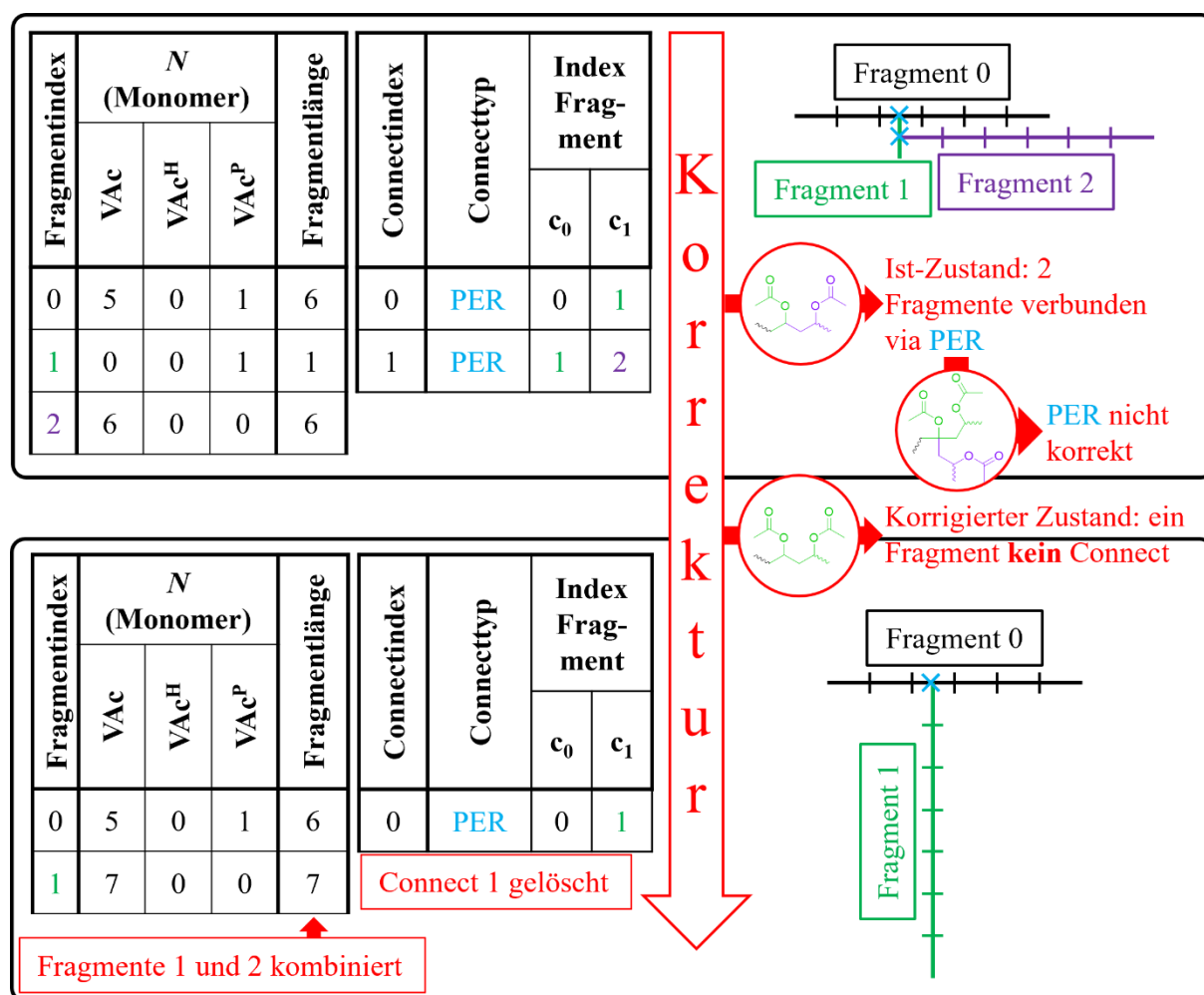


Abbildung 31: Beispiel einer Korrektur der Polymereigenschaften. Vor der Korrektur besteht das Polymer aus drei Fragmenten und zwei Connects. Fragment 1 hat die Länge von 1 und trägt Fragment 2, wodurch der Connect eindeutig am Fragmentende verortet ist. Dadurch ist der Rückgratkohlenstoff, der Fragment 2 trägt nicht quartär, sondern tertiär und somit kein Connect (keine Verzweigung → linear).

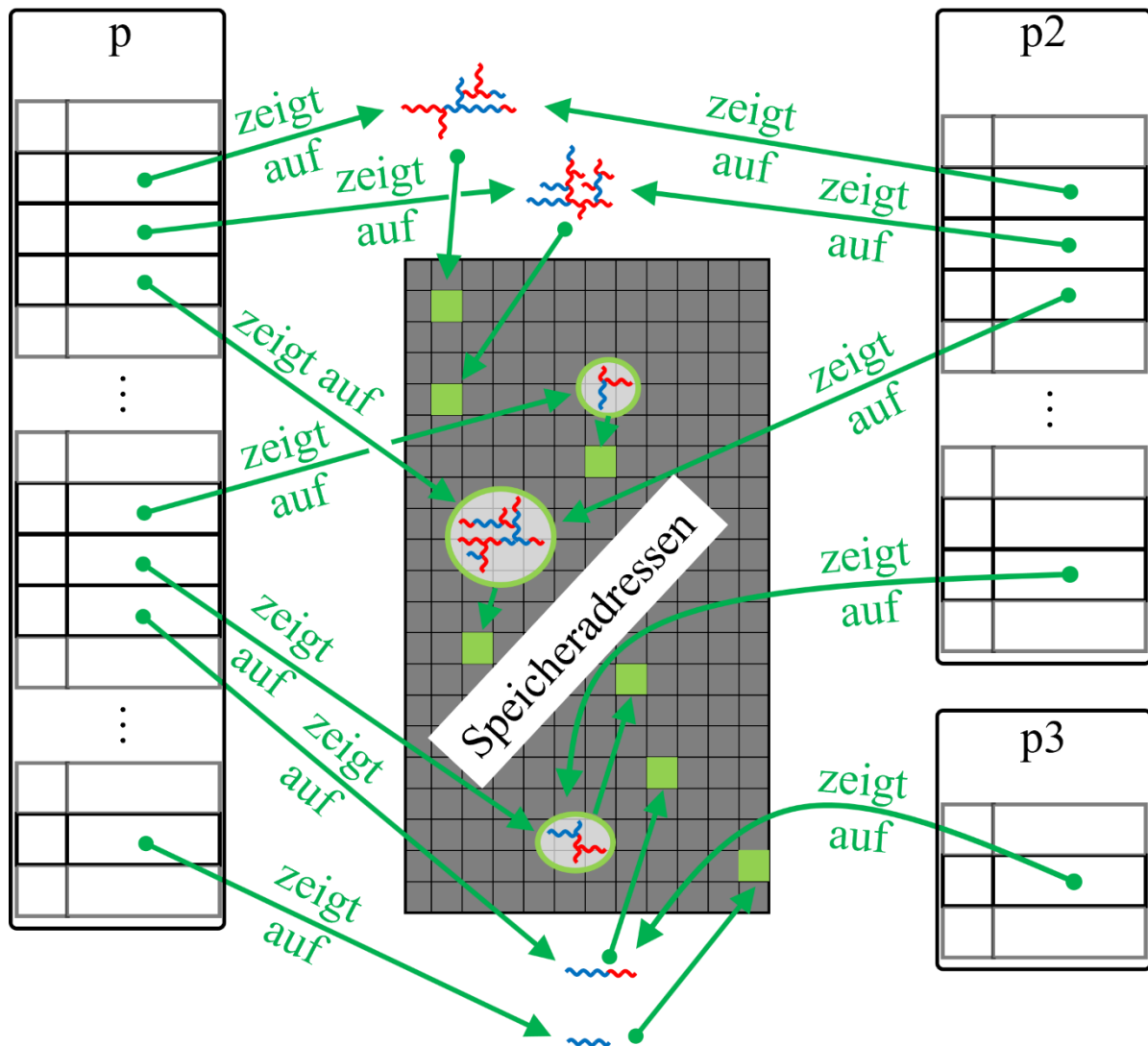


Abbildung 32: „Polymervektoren“ **p**, **p2** und **p3**. In den Vektoren sind nicht die Polymerobjekte gespeichert, sondern Zeiger auf diese. Durch das Aufrufen des Inhalts wird die Speicheradresse des jeweiligen Polymers weitergegeben, die Polymere sind jedoch nicht „physisch“ in den Vektoren vorhanden.

Die Vorbereitung der Polymere ist beendet durch die Übertragung der Polymerzeiger aus dem ursprünglichen Polymervektor „**p**“ auf den Arbeitsvektor „**p2**“. Dabei werden die Polymereigenschaften nicht etwa kopiert, sondern da die Polymere als Objekte behandelt werden, werden nur die in den Vektoren vorhandenen Zeiger auf die Speicheradressen der Objekte kopiert (siehe Abbildung 32). Bei den beiden beschriebenen Vektoren handelt es sich also um Vektoren von Zeigern auf Polymerobjekte, welche der Einfachheit halber im Text als Polymervektoren bezeichnet werden. Der Grund für die Übertragung ist, dass in dem Polymervektor „**p**“ alle im System vorhandenen Polymere bestehen bleiben, während aus dem

Arbeitsvektor „p2“ die Polymere, die bereits zu 100% verseift sind, entfernt werden können, um Arbeitsschritte zu sparen.

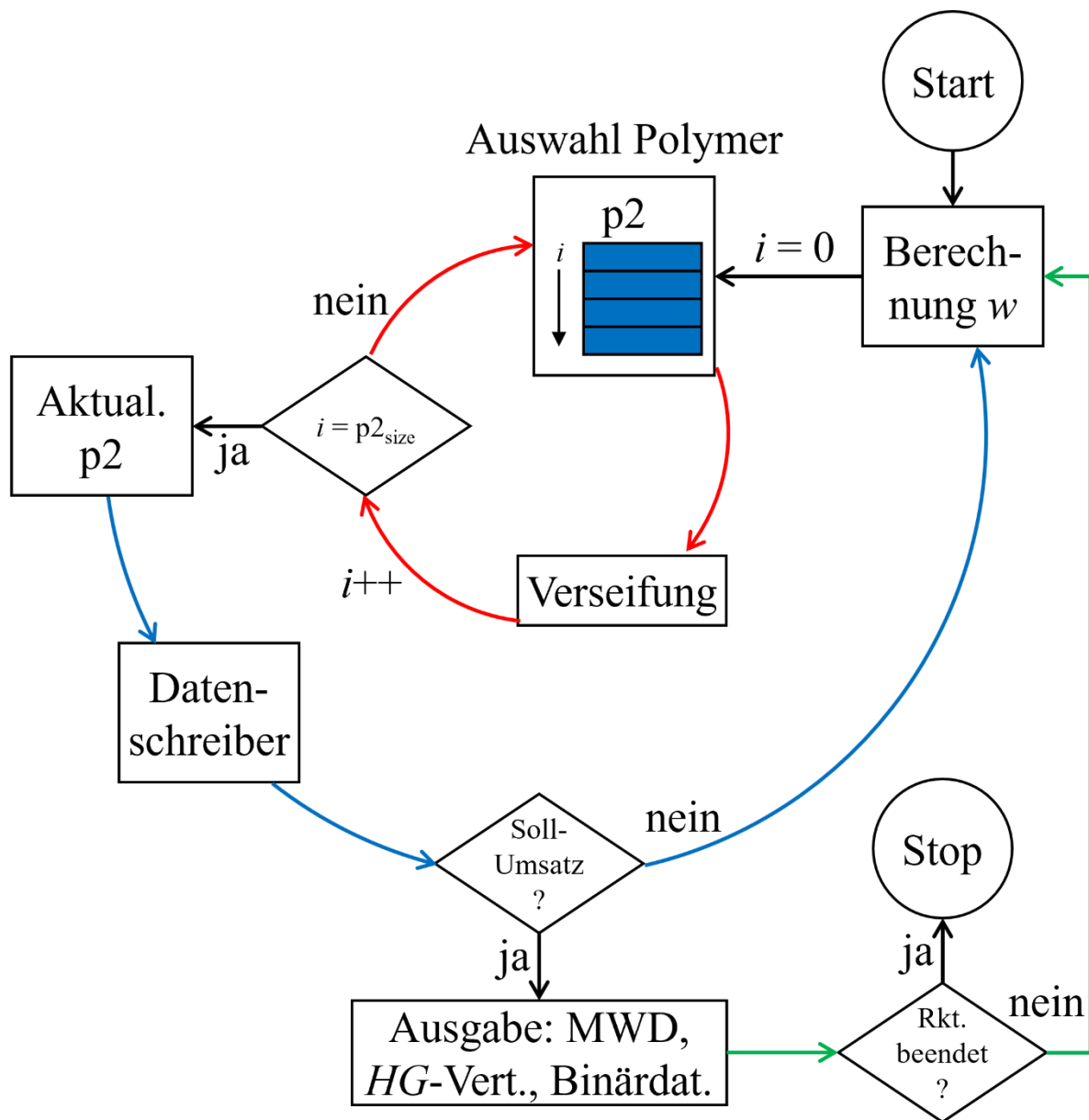


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Programmablaufs. Nach der Vorbereitung startet das Programm mit der Berechnung der Weite w . In der roten Schleife werden nacheinander alle Polymere des Arbeitsvektors $p2$ ausgewählt und bis zur berechneten Weite w verseift. Die blaue Schleife beginnt mit der Aktualisierung von $p2$ (siehe Fließtext) und der Reaktionsfortschritt wird in einer Datei mitgeschrieben. Ist ein voreingestellter Sollumsatz erreicht, werden zusätzliche Daten (MWD, HG -Verteilung, Binärdatei, ...) ausgegeben, wenn nicht, wird die w Neuberechnet und die rote Schleife beginnt erneut.

Die Verseifung findet in einer Schleife statt, in der als erster Schritt die Aktualisierung der aktuellen Weite durchgeführt wird, die in Stellvertretung der Zeit den Reaktionsfortschritt simuliert (Abbildung 33). Danach werden die Polymere nach ihrem Index in dem Arbeitsvektor abgerufen (Abbildung 33: rote Schleife). Mithilfe der Gleichung (26) kann aus der aktuellen Weite der Sollhydrolysegrad HG_{soll} des Polymers bestimmt werden, welches ausgewählt wurde. Aus dem Ist- und dem Sollzustand des Hydrolysegrades werden die Hydrolyseschritte bestimmt, was möglich ist, da alle Monomere des Polymers bekannt sind (Abbildung 34). Jeder Hydrolyseschritt wird durchgeführt, indem zuerst die Koordinate mithilfe einer Zufallszahl bestimmt wird, die in die Gleichung (35) eingesetzt wird. Die Weite, die dabei verwendet wird, wird mit der Gleichung (36) bestimmt. Nur auf diese Weise kann das System A und das System B miteinander verknüpft werden. Zusätzlich wird bei der Berechnung der Weite der Ist-Hydrolysegrad verwendet, sodass die Simulationsergebnisse von der Schrittweite der Sollwerte unbeeinflusst bleiben. Durch den Reaktionsort ist der Hydrolysegrad eines Abschnitts der Kette, auf dem die Reaktion stattfindet, bekannt. Die Wahrscheinlichkeit, auf welchem Fragment sich der Abschnitt befindet wird mit der Gleichung (31) berechnet. Mit einer weiteren Zufallszahl wird anhand der berechneten Wahrscheinlichkeiten dann das Fragment bestimmt. Mithilfe des Quotienten aus 2 und der Abschnitts-OAc-Blocklänge wird die Wahrscheinlichkeit berechnet (Gleichung 31), ob eine OH-Blockerweiterung stattfindet, was abermals mit einer Zufallszahl bestimmt wird. Die Monomerart wird nach der Häufigkeit gewichtet zufällig ausgewählt, wobei nur jene Arten verwendet werden, die den Kriterien der ausgewählten Reaktion entsprechen. So sind bei einer OH-Blockerweiterung nur OAc^{N} und $\text{OAc}^{\text{H,N}}$ erlaubt, während bei einer OAc-Blockteilung nur OAc , OAc^{H} und OAc^{P} erlaubt sind. Die Monomerzähler werden im Anschluss aktualisiert, was bedeutet, dass von der Summe der ausgewählten Monomerart 1 abgezogen wird, und der entsprechenden Summe der Alkoholart 1 addiert wird. Ebenso wird der Sequenzvektor des ausgewählten Fragments aktualisiert. Wenn die berechneten Hydrolyseschritte durchgeführt wurden, wird das nächste Polymer ausgewählt und ebenso verfahren. Sobald alle Einträge des Arbeitsvektors abgearbeitet sind, findet eine Aktualisierung von p2 statt und die Schleife beginnt von vorne.

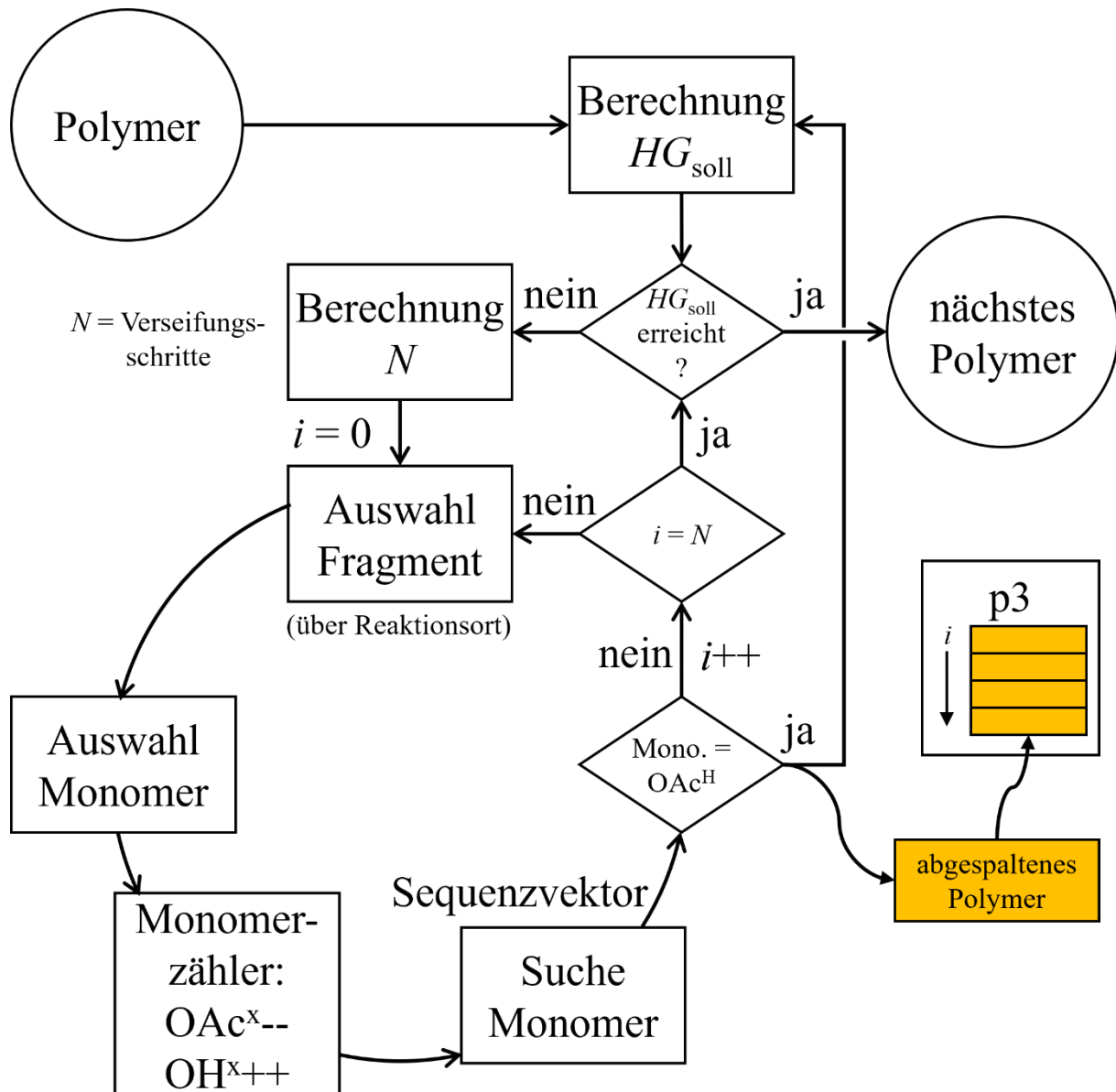


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Ablaufs der Verseifung. Mit der Gleichung (26) wird HG_{soll} berechnet, durch den die Verseifungsschritte N bestimmt werden können. In einer Schleife werden die Verseifungsreaktionen nacheinander abgearbeitet, bis die Sollanzahl erreicht ist (Details Verseifungsschleife: siehe Fließtext). Die Schleife wird vorzeitig verlassen, wenn ein Polymer durch die Aufspaltung eines HYC in zwei Polymere aufgetrennt wird.

Um die Simulation mit dem Realexperiment vergleichen zu können, wird zu vorbestimmten Reaktionsfortschritten die Verseifung unterbrochen, um die bis dahin vorliegenden Daten zusammengefasst in Dateien zu schreiben (Abbildung 33: grüne Schleife). Für spätere Analysen können die Polymere direkt als Binärdatei gespeichert werden, wobei diese Dateien durch die Sequenzvektoren deutlich mehr Speicherbedarf haben als die ursprünglichen Polymere. Im Anschluss sollte die Reaktion noch nicht beendet sein, fängt die

Verseifungsreaktion wieder mit der Aktualisierung der Systemweite an. Die Schritte der Aktualisierung sind nicht linear, sondern werden mit einer umgekehrten Hill-Funktionen (vgl. Datenverlauf Abbildung 40), berechnet. Der Hintergrund ist, dass das Weite-Hydrolysegradverhältnis während der Reaktion immer weiter ansteigt. Bei einer linearen Aktualisierung ist über weite Strecken der Simulation scheinbar kein Simulationszeitverlust zu erkennen, aber bei sehr hohen Hydrolysegraden überwiegen die Aktualisierungsschritte gegenüber den Reaktionsschritten, sodass eine Vielzahl an Aktualisierungsschritten notwendig ist, um nur eine Reaktion durchzuführen. Der zeitliche Verlust ist sehr gut mit dem Zeit-Hydrolysegrad-Verhältnis des Realexperiments zu vergleichen, bei dem schon nach wenig Reaktionszeit hohe Hydrolysegrade erreicht werden können, aber auch nach einem Tag Reaktionszeit der Hydrolysegrad noch unter 100% ist.

Solange keine Verseifung von hydrolysierbaren Connects stattfindet, verläuft die Hydrolyse der einzelnen Fragmente ebenso wie oben beschrieben. Wird aber ein hydrolysierbarer Connect getroffen, so zerfällt das Polymer in zwei Polymere. Infolgedessen stimmen die vorbestimmten Verseifungsschritte nicht mehr überein und müssen neu berechnet werden. Gegebenenfalls sind auch bereits zu viele Schritte für die strikten Regeln des Systems durchgeführt. In diesem Fall wird die Hydrolyse des aktuell angewählten Polymers unterbrochen und das nächste Objekt wird aufgerufen. Das zweite Polymer, das durch den Zerfall entsteht, wird in einen dritten Polymervektor „p3“ verschoben und nach Beendigung des aktuellen Hydrolysezyklus dem Arbeitsvektor „p2“ zugeführt (Abbildung 34).

Die Adressen der Polymerobjekte, die im Vektor „p3“ organisiert sind, werden dem Arbeitsvektor zugeführt, nachdem aus diesem (p2) alle Adressen der Polymerobjekte entfernt wurden, welche bereits vollständig umgesetzt wurden. Da dieses Verfahren gewählt wurde, um Rechenzeit zu sparen, ist es wenig sinnvoll, den gesamten Vektor zu durchsuchen. Anstatt dessen werden die Indizes voll umgesetzter Polymere bei der Hydrolyse notiert und diese durch Rotation mit anschließender Verkleinerung der Vektorgröße aus dem Vektor entfernt. Dabei sollte nochmals angemerkt werden, dass die Polymervektoren nur Zeiger auf die Polymerobjekte beinhalten und die Zeiger auf jedes Polymer zu jeder Zeit im Hauptpolymervektor „p“ verbleibt, ungeachtet dessen, was in anderen Vektoren passiert.

Für die Anpassung der Sequenzvektoren wird ein relativ komplexer Suchalgorithmus verwendet. Obwohl es deutlich effizienter wäre, die Indices der Monomere, die die beiden Kriterien erfüllen in jeweils zwei Vektoren zu speichern, um eine Suche zu umgehen, wurde sich bewusst dagegen entschieden, da der schon enorme Speicherbedarf dadurch noch deutlich gesteigert würde. Anstelle dessen werden je nach Suchbedingung drei verschiedene Taktiken

verwendet. Ein Suchkriterium wird durch die Art des Monomers vorgegeben. Da den Alkoholen als binärer Code die „1“ zugewiesen wurde, wird immer eine „0“ gesucht, da der binäre Code für eine Acetatgruppe steht. Die Arten OAc^{N} und $\text{OAc}^{\text{H,N}}$ sind Acetatgruppen in Nachbarschaft zu einem Alkoholsubstituent, sodass ein dreiteiliger Sequenzausschnitt bestehend aus dem Eintrag des jeweiligen angewählten Monomers und dessen vorhergehender und nachfolgender Eintrag „001“, „101“ oder „100“ lauten muss. Die Summe der Nachbarn beträgt also mindestens 1. Wird ein OAc , ein OAc^{P} oder ein OAc^{H} gesucht, so muss die Summe eines dreiteiligen Sequenzausschnitts immer 0 betragen.

Die Suche nach einem OAc , OAc^{P} oder OAc^{H} gestaltet sich auf zwei verschiedene Weisen, je nach dem, ob der Hydrolysegrad des Polymers, auf dem das Monomer gesucht wird über oder unter 50% liegt. Unter 50% wird eine Zufallszahl gezogen und mit der Kettenlänge multipliziert. Das Produkt gibt nun einen Index an, der auf die Kriterien, ob es sich um ein gesuchtes Monomer handeln kann, überprüft wird. Ist das Kriterium erfüllt, so ist die Suche beendet. Im anderen Fall zeigt der Index auf eine Sequenzfolge, die nicht den Bedingungen entspricht. Der Start- und der Endpunkt dieser Folge wird sich gemerkt und die Ziehung eines zufälligen Index wird wiederholt, allerdings durch Multiplikation mit der Differenz aus der Kettenlänge mit der „ausgeschnittenen“ Sequenzfolge. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Kriterium erfüllt ist. Es ist klar, dass das Suchverfahren sehr effizient ist, solange mehr Monomere auf der Kette sind, die die Bedingung erfüllen, als jene, die es nicht erfüllen. Es ist ebenso klar, dass die Effizienz der Suchtaktik abnimmt, sobald die relative Anzahl an Monomeren, die die gesuchten Kriterien erfüllen abnimmt. Ab einem nur schwer zu ermittelnden Punkt, sinkt die Effizienz des beschriebenen Algorithmus unter die einer sequentiellen Suche, also dem systematischen Absuchen des Vektors nach der Laufnummer. Diese Suchtaktik wird ab einem Hydrolysegrad von 50% gewählt. Obwohl es vermutlich deutlich bessere Verfahren gibt, die Suche bei hohen Hydrolysegraden durchzuführen, wird die Implementierung eines solchen Algorithmus vermutlich keinen nennenswerten Geschwindigkeitsvorteil einbringen, da laut Literatur die durchschnittliche OAc -Blocklänge bei einem Hydrolysegrad von 50% bei etwa 3 liegt und weiter fällt, sodass die Suche nach einem OAc , OAc^{H} oder OAc^{P} selten wird.

Die Suche nach einem OAc^{N} oder $\text{OAc}^{\text{H,N}}$ wird durchgeführt, indem eine Zufallszahl mit der Fragmentlänge multipliziert wird. Das Produkt ist der Index eines Monomers. Sollte das so ausgewählte Monomer bereits die Bedingungen erfüllen, ist die Suche beendet. Im anderen Fall ist der zufällig bestimmte Index der Ausgangspunkt einer sequentiellen Suche. Es wird eine weitere Zufallszahl bestimmt, die vorgibt, ob die Suchrichtung vorwärts oder rückwärts verläuft

(50% Chance). Sobald ein Monomer gefunden wird, welches die Kriterien erfüllt, ist die Suche beendet. Ebenfalls erscheint die Suchtaktik teilweise nicht sehr effizient zu sein. Allerdings wird die durchschnittliche Anzahl an Schritten, die zum Finden benötigt werden, bestimmt durch die Summe der beiden durchschnittlichen Blocklängen. Bei einem Hydrolysegrad von $HG = 50\%$ sind durchschnittlich 2.2 Schritte notwendig, um das richtige Monomer zu finden, während bei einem HG von 86.5% 8.6 Schritte nötig sind (ausgehend von den Literaturwerten der durchschnittlichen Blocklängen).

II|5 Simulationsergebnisse

II|5.1 Makroskopische Analyse

Da es sowohl für jedes individuelle Polymer einen individuellen *HG* gibt, als auch einen für die gesamte Probe, also gemittelt über alle in der jeweiligen Probe enthaltenen Polymere, sollten für ein leichteres Verständnis die Begrifflichkeiten vorab geklärt werden:

- *HG*/individueller *HG*: der *HG* bezieht sich auf ein einzelnes Polymer, oder auf mehrere Polymere gleicher Kettenlänge in einer Verteilung.
- Umsatz/Gesamt-*HG*: der *HG* bezieht sich auf die gesamte Probe. Da die Zahlenwerte identisch sind, wird der Begriff „Umsatz“ anstelle von „Gesamt-*HG*“ bevorzugt verwendet, um eine schärfere Abgrenzung von den individuellen *HG*en zu erzeugen.

An wenigen Stellen im folgenden Text wird auf den Umsatz der Polymerisationsreaktion verwiesen. Dieser wird als „Polymerisationsfortschritt“ bezeichnet, um eine Verwechslung mit dem „Gesamt-*HG*“ zu vermeiden.

Der Begriff „Kette“ wird sowohl für ein Polymer als auch für ein Fragment verwendet, wenn keine klare Abgrenzung nötig oder möglich ist. Während der Verseifungsreaktion eines Monomers mit einem HYC, liegt eine Kette vor, die vor der Reaktion ein Fragment ist und nach der Reaktion als Polymer bezeichnet wird.

In Abbildung 35 sind die Molmassenverteilungen des Versuchs #a gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse sind durch durchgezogene und die simulierten durch gestrichelte Linien dargestellt. Für einen besseren Vergleich wird in schwarz die Molmassenverteilung vor der Hydrolyse gezeigt. In blau sind die Ergebnisse nach der Hydrolyse und in rot nach der Reacetylierung abgebildet. Vor allem bei den Verteilungen der Teilhydrolyse (54 min, *Umsatz* = 79.6%) ist auffällig, dass die simulierten Kurven etwas zu breit sind. Da die Polymere, die für die Verseifung verwendet wurden aus der Polymerisationssimulation aus dem ersten Teil der Arbeit stammen, ist eine etwas zu breite Darstellung erwartet, da diese Verteilungen bereits etwas zu stark aufgeweitet waren. Durch die Verschiebung der Kurven zu kleinen Massen bei der Hydrolyse kann gut erkannt werden, dass die Umwandlung der Acetate zu den Alkoholen, die eine kleinere Masse besitzen, gut funktioniert. Durch die Verteilungen nach der Reacetylierung kann eine Verschiebung zu kleineren Massen erkannt werden, die ausschließlich durch die Aufspaltung der Polymere an den HYC zurückzuführen ist. Da hier die Peakmaxima gut übereinstimmen, kann darauf geschlossen werden, dass die

Größenordnung der HYC stimmt. Das wiederum zeigt, dass die kinetischen Koeffizienten des Transfers zur Acetatgruppe und der des Einbaus von Makromonomeren sehr gut sind. Unter der Berücksichtigung, dass ebenso der Transfer zum Polymerrückgrat zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung führt und die Molmassenverteilungen nach der Polymerisation nur etwas zu breit sind, kann davon ausgegangen werden, dass auch dieser Transferkoeffizient gut ist. Da die Dosierstrategien bei den Polymerisationen sehr komplex sind und die Rückflussbedingungen sowohl zu immer wiederkehrenden Temperaturverschiebungen als auch zu einem ständigen Aggregatzustandswechsel und undefinierten Stoffaustausch der Reaktanden führt, kann das gesamte kinetische Modell als sehr gut und sehr robust bezeichnet werden.

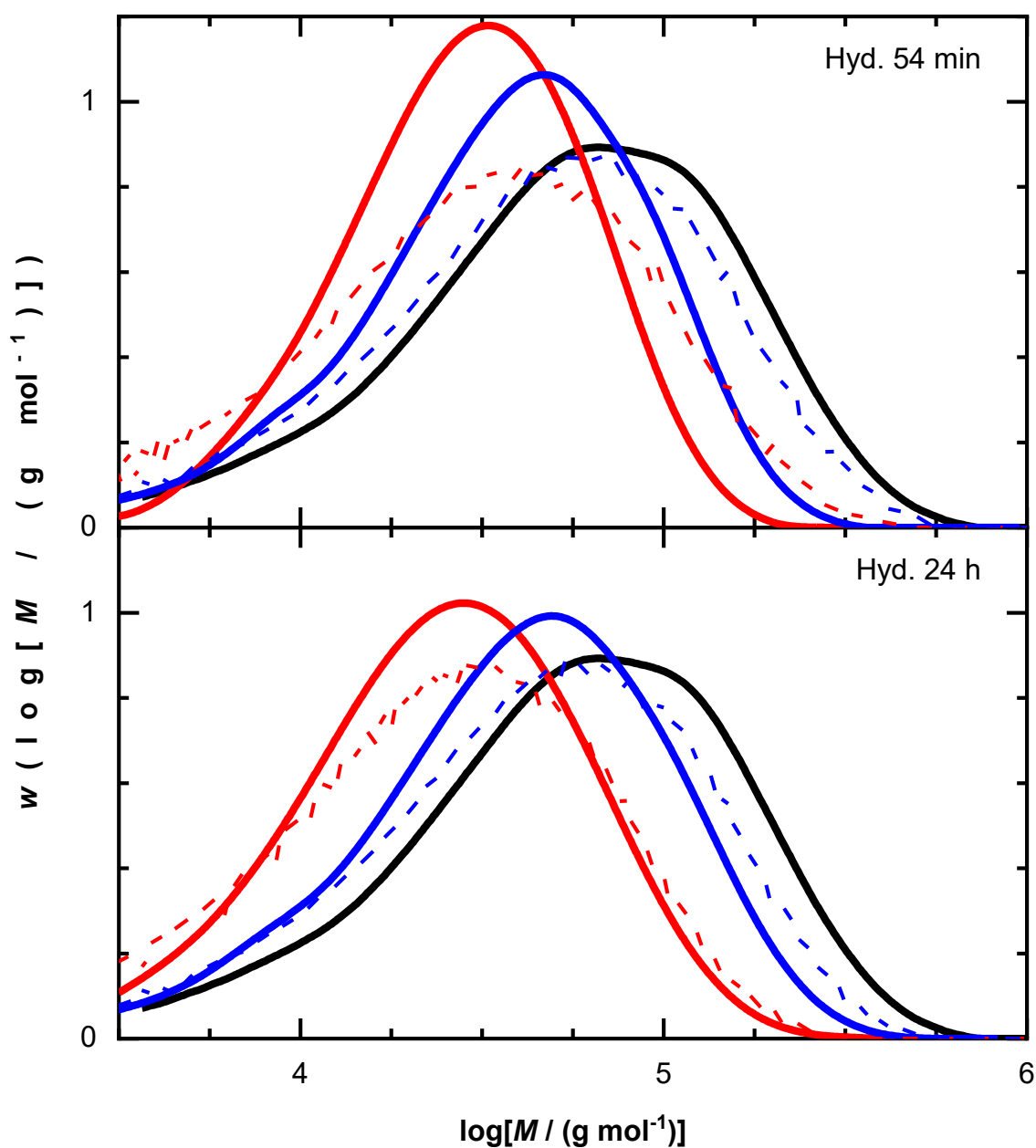


Abbildung 35: Vergleich experimenteller (durchgezogen) und simulierter (gestrichelt) Molmassenverteilungen nach Verseifungs- (rot) und Reacetylierungsreaktionen (blau). Die schwarzen Kurven sind die Verteilungen nach der Polymerisation. Nach der Teilverseifung und Reacetylierung (oben) sind die simulierten Peakmaxima leicht zu hohen Molmassen verschoben. Nach der Vollhydrolyse (unten) und nachgestellter Reacetylierung werden die Verteilungen durch die Simulation sehr gut abgebildet.

In Abbildung 36 ist eine Parameterstudie dargestellt. Abgebildet sind verschiedene simulierte Molmassenverteilungen, sowie die experimentelle nach der Vollverseifung. Die Verteilungen wurden für einen besseren Vergleich auf die Peakmaxima normiert. Für die Erstellung der simulierten Verteilungen wurde die virtuelle Polymerisation mithilfe verschiedener Versionen des kinetischen Modells aus dem ersten Teil der Arbeit durchgeführt und die entstandenen Polymere verseift. Der Vergleich des unveränderten Modells (schwarz) mit der experimentellen Verteilung (rot) zeigt eine ideale Übereinstimmung der Peakmaxima. Ohne hydrolysierbare Connects (orange) wird die Verteilung zu höheren Molmassen verschoben und die Schulter wird nicht abgebaut. Durch eine Verdopplung des kinetischen Koeffizienten des Transfers zur Acetatgruppe des Polymers wird die Verteilung zu niedrigen Molmassen verschoben. Bei der Verdopplung des kinetischen Koeffizienten des Transfers zum Monomer findet keine Veränderung der Verteilung statt. Der Grund dafür ist, dass die Terminierung einen deutlich größeren Einfluss auf die Kettenlängen ausübt, sodass durch die Verdopplung des Parameters die Kettenlängen der Polymere weitgehend unbeeinflusst bleiben. Der Einbau der Makromonomere könnte durch die Erhöhung der Makromonomerkonzentration gesteigert sein, was aber bei der Vollhydrolyse nicht auffällt, da jeder HYC, der durch den Makromonomereinbau entsteht, wieder aufgetrennt wird.

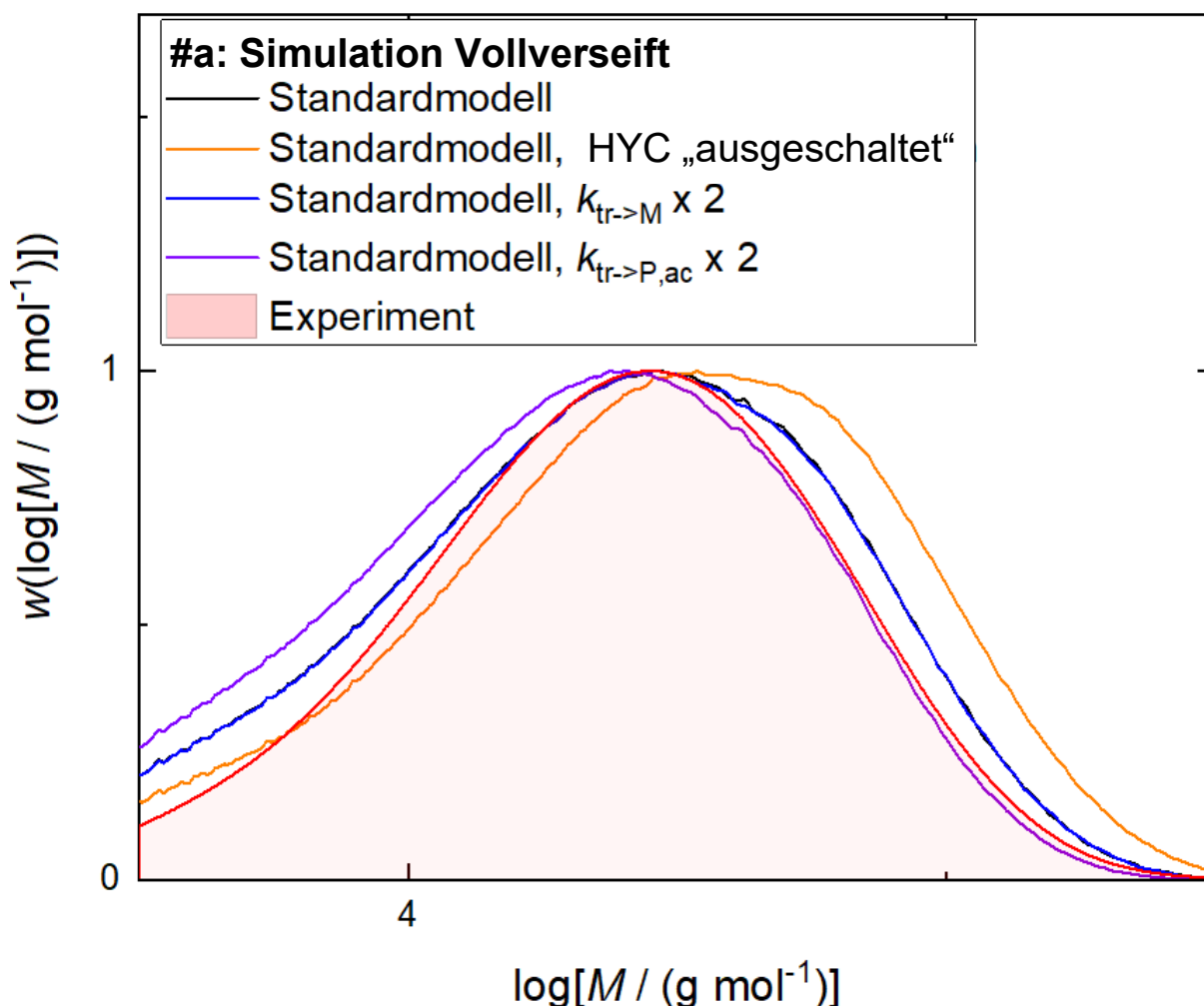


Abbildung 36: Molmassenverteilungen einer Parameterstudie. Die vollverseiften Molmassenverteilungen der virtuellen Polymere, die mithilfe des unveränderten kinetischen Modells (Arbeit Teil I) und Abänderungen dessen erzeugt wurden, werden miteinander verglichen. Durch das „Ausschalten“ der hydrolysierbaren Connects (orange) findet eine Verschiebung der Verteilung zu hohen Molmassen statt und die Schulter wird nicht abgebaut. Durch eine Verdopplung des Transfers zum Monomer (blau) wird keine Veränderung festgestellt. Durch die Verdopplung des Transfers zum Polymer an der Acetatseite wird eine Verschiebung zu kleinen Molmassen verursacht.

Durch den Vergleich der Verteilungen nach der Reacetylierung und der nach der Polymerisation kann ein Abbau der Schulter im höherwertigen Molmassenbereich erkannt werden. Diese Schulter verschwindet bei den Simulationen im Gegensatz zu den experimentellen Kurven nicht vollständig. Da in den simulierten Verteilungen aber keine solche Schulter zu finden ist, ist dieses Verhalten auch nicht unerwartet. Offensichtlich wird bei der Abspaltung der Ketten durch die Verseifung hydrolysierbarer Connects in dem Schulterbereich

mehr Masse abgetrennt als in anderen Bereichen. Das würde bedeuten, dass die abgespaltenen Ketten länger sind als anderswo. Da das Kettenwachstum von der Monomerkonzentration abhängig ist, welche während der gesamten Polymerisation sinkt, entstehen lange Ketten eher zu Beginn der Reaktion (Abbildung 37 rechts). Dieser Effekt wird noch durch die sehr niedrige Initiatorkonzentration zu Beginn der Reaktion verstärkt, da die Lebenszeit der Radikale eine Funktion der Radikalkonzentration ist, wodurch das schnellere Wachstum mit einem längeren Zeitraum für die Wachstumsphase gekoppelt ist. Die Transfer-zum-Polymer-Wahrscheinlichkeit steigt mit dem Feststoffgehalt, sodass die Fragmentlängen, die durch den Transfer zum Polymer entstehen gegenläufig zu der Anzahl der Connects ist. Daher ist eine merkliche Erhöhung der Anzahl langer Fragmente, die durch einen hydrolysierbaren Connect mit der Hauptkette verbunden sind, nur durch den Transfer zum Monomer mit anschließendem Einbau zu erklären. In allen Polymerisationsexperimenten ist die Entstehung der Schulter erst bei hohen Feststoffgehalten zu erkennen. Das heißt, sollte der Makromonomereinbau für die Schulter verantwortlich sein, dass erst ab einem bestimmten Reaktionszeitpunkt ein erhöhter Einbau an langen Makromonomeren stattfindet (Abbildung 37: oben rechts). Bei hohen Feststoffgehalten ist (bei den Reaktionsführungen) der Monomergehalt gering, sodass der Einbau von Makromonomeren als Konkurrenzreaktion des normalen Wachstums ansteigt. Eine Schulter kann aber nur entstehen, wenn zu diesem Zeitpunkt die langen Makromonomere noch nicht eingebaut wurden. Wenn man den Einbau der Makromonomere mit der Terminierungsreaktion vergleicht, fällt eine große Ähnlichkeit auf. Bei beiden Reaktionen sind die Reaktanden lange Ketten, die nur an jeweils einer Stelle eine Funktionalität besitzen, die für die Reaktionen in Kontakt kommen müssen. Es ist also durchaus möglich, dass der Makromonomereinbau ebenso wie die Terminierungsreaktion kettenlängenabhängig ist. Ein einfaches Beispiel ist, dass ein Makromonomer der Kettenlänge 1 ein einfaches Monomer ist, mit der Kettenlänge 2 ist die Rotation und Translation etwas eingeschränkt, während bei einer Kettenlänge von 100 die Translation stark eingeschränkt ist und durch segmentale Diffusion die Funktionalität (Doppelbindung) in das Polymerinnere wandern kann. Die kettenlängenabhängige Terminierung beruht auf ähnlichen Effekten, sodass in Anlehnung an diese spezielle Reaktion bei dem Makromonomereinbau ebenso eine individuelle Reaktionswahrscheinlichkeit für jede Kettenlängenkombination existieren könnte. Dabei wäre dann, ähnlich wie bei der Terminierung, die Wahrscheinlichkeit des Einbaus von kurzen Makromonomeren höher als die von langen. Dadurch würden die kurzen Makromonomere zuerst eingebaut, sodass die langen übrigbleiben, bis diese durch den Einbau eine Schulter erzeugen.

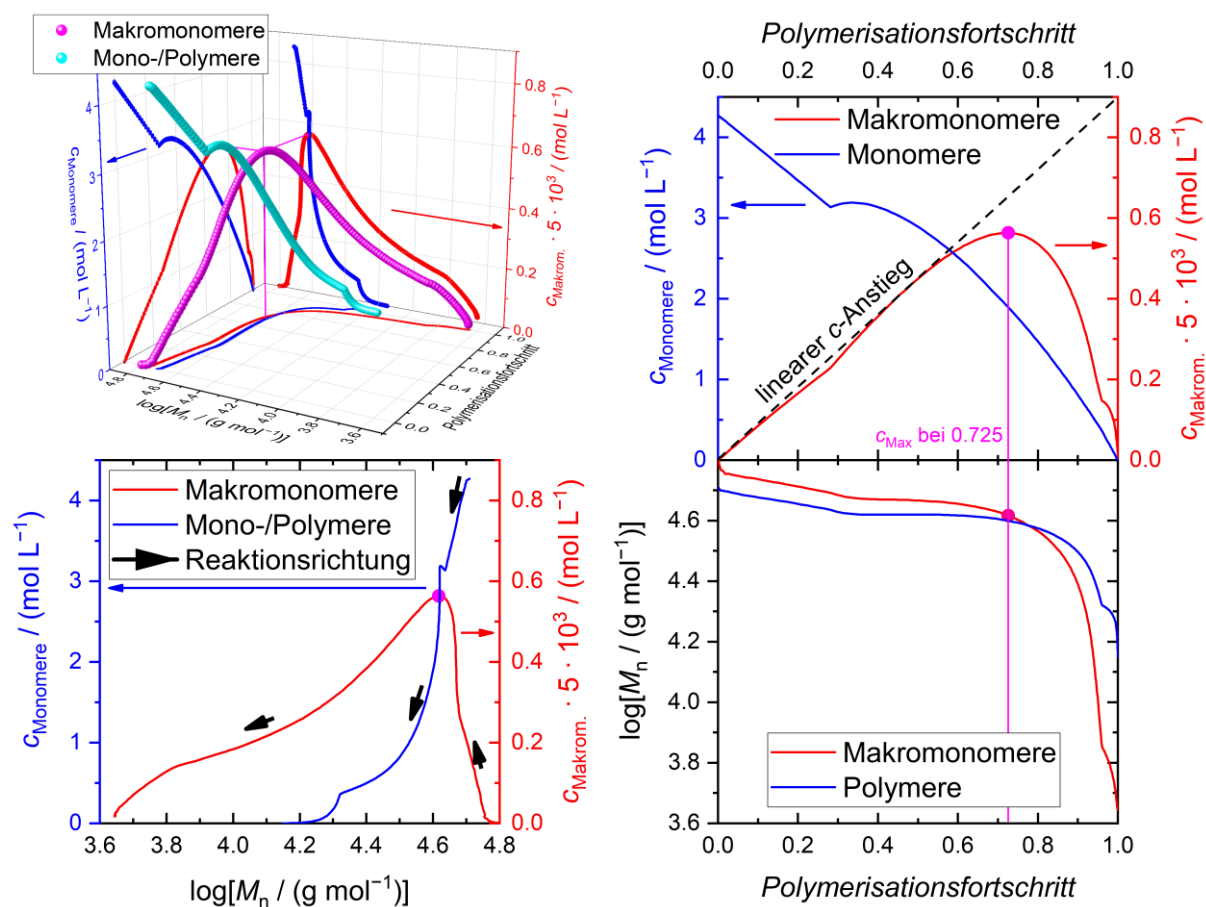


Abbildung 37: oben links: Konzentration- $\log M_n$ -Polymerisationsfortschritt-3D-Diagramm. Restliche Diagramme: 2D-Projektionen der Dimensionen des 3D-Diagramms. Oben rechts: Konzentration-Polymerisationsfortschritt-Diagramm der Makromonomere und Monomere. Es ist bis zum Makromonomerkonzentrationsmaximum (pinker Punkt) ein nahezu linearer Anstieg der Konzentration zu erkennen (gestrichelte schwarze Linie). Unten rechts: $\log M_n$ -Polymerisationsfortschritt-Diagramm der Makromonomere und der Polymere. Unten links: Konzentration- $\log M_n$ -Diagramm der Makromonomere und der Polymere. In blau ist die Monomerkonzentration gegen die zahlengemittelte Molmasse der Polymere und in rot die Makromonomerkonzentration gegen die gemittelte Makromonomermolmasse aufgetragen. Durch schwarze Pfeile ist die Reaktionsrichtung dargestellt. Bis zum Makromonomerkonzentrationsmaximum sinken die Molmassen beider Spezies nur wenig, im Anschluss ist die Abnahme der Makromonomermolmasse deutlich stärker. Bei den gemittelten Molmassen der Polymere wurden die Molmassen der Makromonomere ausgeschlossen.

In Abbildung 37 ist die Beziehung zwischen den Konzentrationen der Monomeren und der Makromonomeren, des Polymerisationsfortschritts (Umsatz der Polymerisationsreaktion) und der Molmassen der Mono- und Polymeren gezeigt. Oben links sind alle genannten Dimensionen in einem 3D-Diagramm gegeneinander aufgetragen. Die weiteren Diagramme stellen jeweils die Auftragung der Dimensionen in 2D-Diagrammen dar. Oben rechts sind die Konzentrationen der Makromonomere (roter Graph und rote Ordinate) und der Monomere (blauer Graph und blaue Ordinate) gegen den Polymerisationsfortschritt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass über einen weiten Abschnitt der Reaktionszeit (bis etwa 60% des Polymerisationsfortschritts) ein nahezu linearer Anstieg der Makromonomerkonzentration (schwarze gestrichelte Linie) auftritt. Im Anschluss folgt ein Maximum der Konzentration bei einem Polymerisationsfortschritt von 72.5% und ein schneller Abfall der Konzentration zum Reaktionsende. Das bedeutet, dass bis zu einem Reaktionsfortschritt von etwa 60% (Reaktionszeit: 1 h 40 min, Feststoffgehalt: 35%) der Einbau der Makromonomere in die wachsenden Ketten eher gering ist und mit dem Reaktionsfortschritt ansteigt. Das Konzentrationsmaximum wird bei einem Polymerisationsfortschritt von 72.5% (Reaktionszeit: 2 h, Feststoffgehalt: 45%) erreicht. Zu diesem Reaktionszeitpunkt entstehen ebenso viele Makromonomere, wie sie in wachsende Ketten eingebaut werden, was bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt der Einbau von Makromonomeren bereits signifikant ist. Unten rechts sind die Molmassen der Polymerspezies (Makromonomere und Polymere ohne aktive Doppelbindung) gegen den Polymerisationsfortschritt aufgetragen. Zu erkennen ist, dass bis zum Makromonomerkonzentrationsmaximum die Molmassen beider Spezies nur wenig abnehmen. Nach diesem Maximum verkleinern sich die zahlengemittelten Molmassen und damit die Kettenlänge der Makromonomere deutlich. Bis zu einem Polymerisationsfortschritt von etwa 85% (Reaktionszeit: ca. 2 h 40 min, Feststoffgehalt: 86%) bleiben die zahlengemittelten Molmassen der Polymere (ohne Makromonomere) ähnlich und nehmen danach bis zum Reaktionsende signifikant ab, während die mittleren Kettenlängen der Makromonomere ab dem genannten Polymerisationsfortschritt erheblich reduziert werden. Dieses Verhalten ist erwartet, da die Makromonomere ohne Gewichtung in die wachsenden Ketten eingebaut werden. Dadurch findet der Einbau statistisch statt, sodass sowohl die langkettigen als auch die kurzkettigen Makromonomere gleichermaßen (nach Molmassenverteilung) einpolymerisiert werden. Die zahlengemittelten Molmassen der Makromonomeren reduzieren sich deutlich stärker als die der restlichen Polymere, da die neu entstehenden Makromonomere durch die relativ hohe Radikalkonzentration und die geringe Monomerkonzentration signifikant kürzer sind als die noch vorhandenen Makromonomere. An den gezeigten Beziehungen zwischen den

Konzentrationen der Monomeren und Makromonomeren, der zahlengemittelten Molmassen der Poly- und Makromonomeren und des Polymerisationsfortschritt kann gezeigt werden, dass eine Schulterbildung durch den oben beschriebenen kettenlängenabhängigen Makromonomereinbau erst ab einer Reaktionszeit von etwa 2 h zu erwarten ist. In Abbildung 13 (Simulationsteil I) ist zu sehen, dass sich nach einer Stunde Reaktionszeit noch keine Schulter ausgebildet hat, diese jedoch nach drei Reaktionsstunden zu erkennen ist.

Ein kettenlängenabhängiger Makromonomereinbau würde auch zu einem zweiten Effekt führen. Die Dispersität zu späten Zeitpunkten der Reaktion würde sinken, weil der Makromonomereinbau erst an Bedeutung gewinnt, sowie die Monomer- sich der Makromonomerkonzentration genug angenähert hat und die langen Radikale bevorzugt mit kurzen Makromonomeren reagieren, während kurze Radikale bevorzugt mit langen Makromonomeren reagieren würden. Der Grund dafür ist, dass die Wachstumsgeschwindigkeit gegenläufig zu der Einbauwahrscheinlichkeit ist. Somit würden die kurzen Makromonomere einpolymerisiert werden zu dem Zeitpunkt, an dem die wachsenden Ketten noch relativ lang sind. Zu dem Zeitpunkt, wenn die Radikale relativ kurz sind, wären nur noch lange Makromonomere für den Einbau übrig. Dadurch entstünden weniger sehr kurze und weniger sehr lange Polymere im endgültigen Produkt.

In Abbildung 38 sind die simulierten Hydrolysegradverteilungen (rot) den experimentellen (schwarz) zu verschiedenen Reaktionsfortschritten gegenübergestellt. Die entsprechenden Hydrolysegrade der Simulationen und der Experimente unterscheiden sich leicht, da zwischen den Integralen der experimentellen Verteilungen und den zugehörigen, durch Titration ermittelten, Gesamthydrolysegraden eine Diskrepanz existiert. Daher wurden für die Simulationen die Hydrolysegrade, die durch die Integration der experimentellen Verteilungen berechnet wurden, herangezogen. In allen Fällen stimmen die Peakmaxima der Simulationen gut mit denen der Experimente überein. Während die experimentellen Verteilungen mit dem Reaktionsfortschritt an Breite gewinnen, ist bei den Simulationen das Gegenteil der Fall. Möglicherweise ist die Reaktion durch die Diffusion noch stärker eingeschränkt, als durch das Modell beschrieben wird. Dennoch wird angenommen, dass die Diffusion korrekt beschrieben wurde.

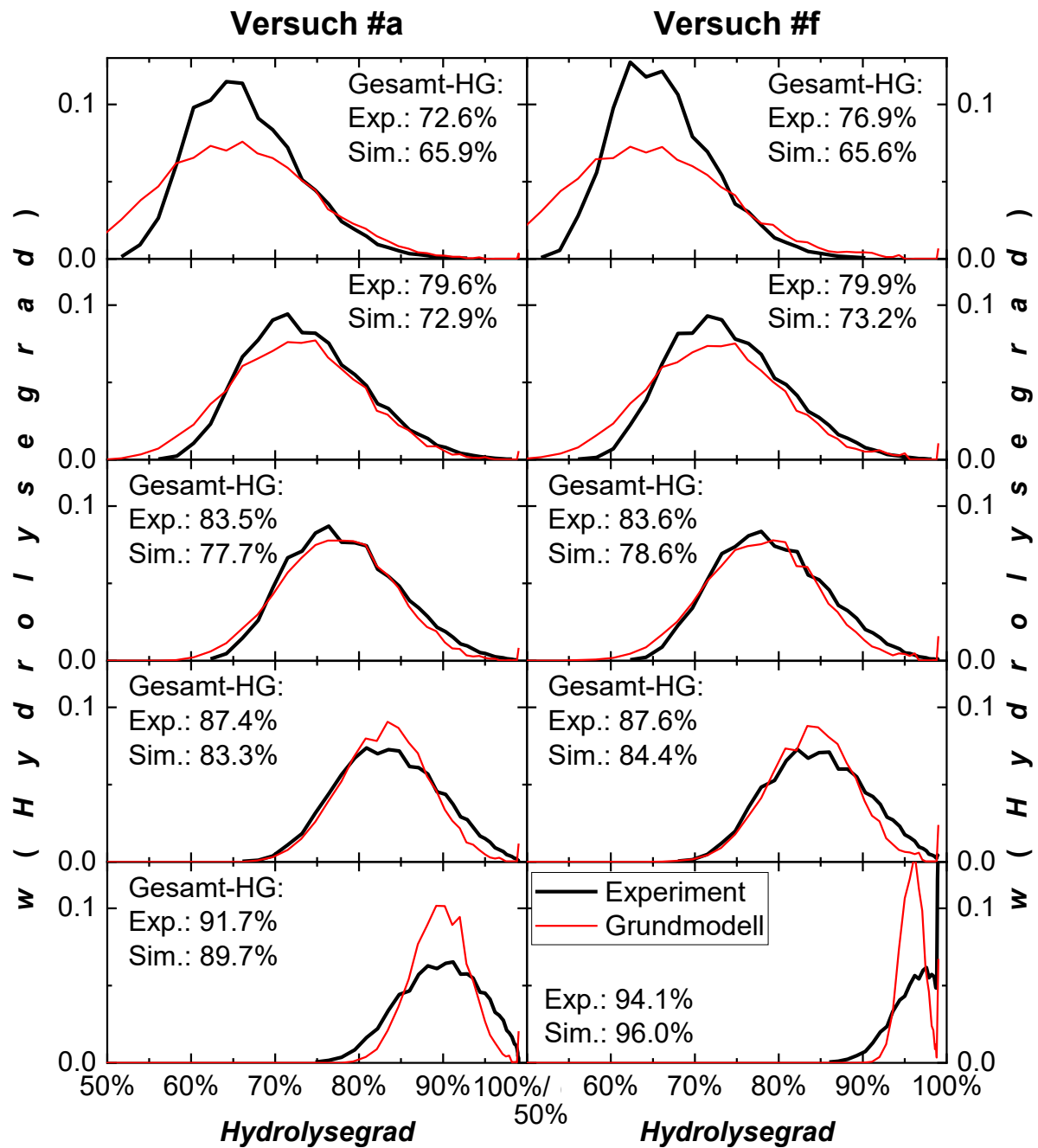


Abbildung 38: Vergleich der experimentellen und simulierten Hydrolysegradverteilungen der Versuche #a und #f. Die roten simulierten Kurven sind teilweise nahezu deckungsgleich mit den experimentell ermittelten schwarzen Kurven. Die Peakmaxima und die einige Schultern sind in ihren Formen teilweise exzellent.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass zu den gleichen Reaktionsfortschritten die Verteilungen, sowohl simuliert als auch experimentell, nahezu identisch sind, ungeachtet der Molmassenverteilungen, die vor den Hydrolyseexperimenten vorlagen. Bei den beiden Vergleichsexperimenten (#a und #f) unterscheiden sich die Molmassen am stärksten voneinander, da die Dosierstrategien sich am stärksten voneinander abheben. Der Grund für das Verhalten durch die Simulation ist gegeben durch die Behandlung der Polymere als kugelförmige Partikel. Da der Radius eines solchen Partikels durch eine dritte-Wurzelfunktion bestimmt ist, verlängert sich der Weg, für eine Reaktion, der durch Diffusion zurückgelegt werden muss bei großen Partikeln nur wenig. So unterscheidet sich der Radius eines Polymers der Kettenlänge 15000 von dem einer Kettenlänge von 10000 nur um 14%. Da bei den Realexperimenten dasselbe Verhalten festgestellt wurde, ist anzunehmen, dass die Beschreibung der Polymere als Partikel bei der Verseifungsreaktion gerechtfertigt ist.

Sowohl die Verteilungen der Realexperimente als auch die der Simulationen durchlaufen mit steigendem Reaktionsfortschritt eine Umwandlung der Verteilungsform: ein Tailing wird in ein Fronting umgewandelt. Beides wird dadurch verursacht, dass in jedem Partikel, ungeachtet seiner Größe, dieselbe Streckenlänge durch Diffusion durchlaufen wird. Kleine Partikel erreichen in derselben Zeit einen höheren Hydrolysegrad, da der Hydrolysegrad das Verhältnis des Volumens der verseiften Monomere zu dem Volumen des Partikels ist. Das äußert sich in einem Tailing. Während die Außenbereiche der Partikel durch die Diffusion leicht zu erreichen sind, fällt die Erreichbarkeit mit dem zurückzulegenden Weg exponentiell ab. Dadurch verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Partikel mit dem Hydrolysegrad und mit der Partikelgröße. Da die kurzkettingen Polymere bereits einen Vorsprung im Umsatz haben und langkettige große Partikel bilden, werden diese stärker in der Reaktionsgeschwindigkeit abgebremst. Polymere einer mittleren Kettenlänge hingegen werden weniger stark in der Reaktionsgeschwindigkeit gebremst, da sowohl Hydrolysegrad als auch Partikelgröße moderat sind. Dieses Verhalten äußert sich in einem Fronting. Allerdings fällt auf, dass durch die Simulation das Fronting zu früh einsetzt. Die Beschreibung ist für nahezu den kompletten Reaktionsverlauf gut, jedoch ist zu vermuten, dass das Modell für sehr geringer *HGe* noch systematische Unzulänglichkeiten besitzt. Noch vor der Zugabe des Katalysators befinden sich die Polymere in Lösung, was bedeutet, dass die Polymere in anziehender Wechselwirkung mit dem Lösemittel stehen. Bei der Bildung eines Partikels steigt die intramolekulare anziehende Wechselwirkung im Vergleich zu den intermolekularen mit dem Lösemittel. Das bedeutet, dass die Energie der Wechselwirkungen der einzelnen Kettenglieder untereinander der Wechselwirkungsenergie mit dem Lösemittel übersteigen muss, bevor es zu einem Verknäulen

der Polymere kommt. Gerade bei den Produkteigenschaften von pVA spielen solche Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, da durch den Hydrolysegrad die Wechselwirkungen mit wässrigen Lösemitteln gesteigert wird. Jedoch werden gleichzeitig die Wechselwirkungen der Kettenglieder untereinander gesteigert, sodass ein Maximum der Wasserlöslichkeit bei einem Umsatz von etwa 88% erhalten wird, da die Kristallinität oberhalb des Umsatzes mit diesem ansteigt. Das bedeutet, dass die Polymere zu Beginn der Reaktion gestreckt vorliegen und es erst nachdem ausreichend Acetat- in Alkoholsubstituenten umgewandelt wurden es zu Wechselwirkungen kommt, die stark genug sind, um ein kugelförmiges Partikel zu bilden.

Dennoch ist die hohe Übereinstimmung der Schultern sehr beeindruckend. Bei dem Umsatz von 83.6% (78.6%) des Versuchs #f ist besonders deutlich zu erkennen, dass die Form des Maximums und der Schultern durch die Simulation ideal nachgebildet wurde, wenn auch die Positionen leicht verschoben sind. Obwohl das Regime in der Anfangsphase noch nicht vollständig beschrieben ist, funktioniert das Modell für die Verseifung sehr gut.

Für einen Vergleich der simulierten Daten wurden der Literatur die Längen der OH- und OAc-Blöcke entnommen, da aus mehreren Quellen sehr ähnliche Daten zur Verfügung stehen, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, sodass nicht davon auszugehen ist, dass die Untersuchung der in dieser Arbeit erhaltenen Proben andere Ergebnisse hervorbringt. Der Blockcharakter η wird nicht zum Vergleich hinzugezogen, da der Wert äußerst sensibel auf Ungenauigkeiten* reagiert, die zwangsläufig bei einer NMR-Analyse entstehen, sobald die zu integrierenden Peaks nicht grundliniengetreunt sind. Jedoch eignet sich die Auftragung der relativen Anzahl der „Nachbarschaftsgruppen“ gegen den Hydrolysegrad sehr gut zur Einschätzung der Blockigkeit.

In Abbildung 39 sind die Blocklängen und die relativen Blockwechsel gegen den Hydrolysegrad aufgetragen. Die simulierten (rot und blau) sind den aus der Literatur (schwarz/weiß) stammenden Daten zu Vergleichszwecken gegenübergestellt. Da in der Simulation die Sequenzvektoren jedes Fragments mitgeführt werden, ist es möglich, die wahren Blocklängen durch Abzählen zu ermitteln. Diese sind in rot dargestellt. In blau sind die Blocklängen dargestellt, die durch Rechnungen analog zu der in der Literatur (Gleichung 20)

*Beispiel (berechnet mit 20):

$(\text{OH})_{\text{gefunden}} = 0.9$; $(\text{OAc})_{\text{gefunden}} = 0.1$; $(\text{OH}, \text{OAc})_{\text{gefunden}} = 0.03$:
 $\eta = 0.167$
Umsatz (ermittelter OH-Anteil) = 0.95:
 $\eta = 0.333$
Abweichung = 100%

verwendeten Methode bestimmt wurden. Um die Simulation mit der Literatur zu vergleichen, werden die blauen Kurven verwendet, da das Abzählen der einzelnen Kettenglieder in der Realität nicht möglich ist. Alle gezeigten simulierten Daten stimmen über den gesamten Reaktionszeitraum mit den Literaturdaten ausgezeichnet überein. Lediglich bei einem Hydrolysegrad von etwa 8.5% weichen die Simulationsdaten von den Literaturdaten um ca. 34% ab. Dabei sollte bedacht werden, dass sich wie oben beschrieben die Modellbedingungen erst nach dem Start der Reaktion einstellen. Daher ist zu vermuten, dass über einen kleinen (undefinierten) Zeitraum am Anfang der Reaktion die Verseifungsorte zufällig sind, da die Polymere vermutlich noch gestreckt vorliegen. Bei allen anderen Datenpunkten betragen die Abweichungen weitaus weniger als 10%. Zwischen einem Hydrolysegrad von $HG = 96.1\%$ und $HG = 97.9\%$ könnten die Ungenauigkeiten deutlich höher angegeben werden, jedoch liegt der Messpunkt mit seinem Wert zwischen diesen beiden Umsätzen, wodurch gut gezeigt werden kann, wie stark sich bei diesem Experiment Ungenauigkeiten auswirken können.

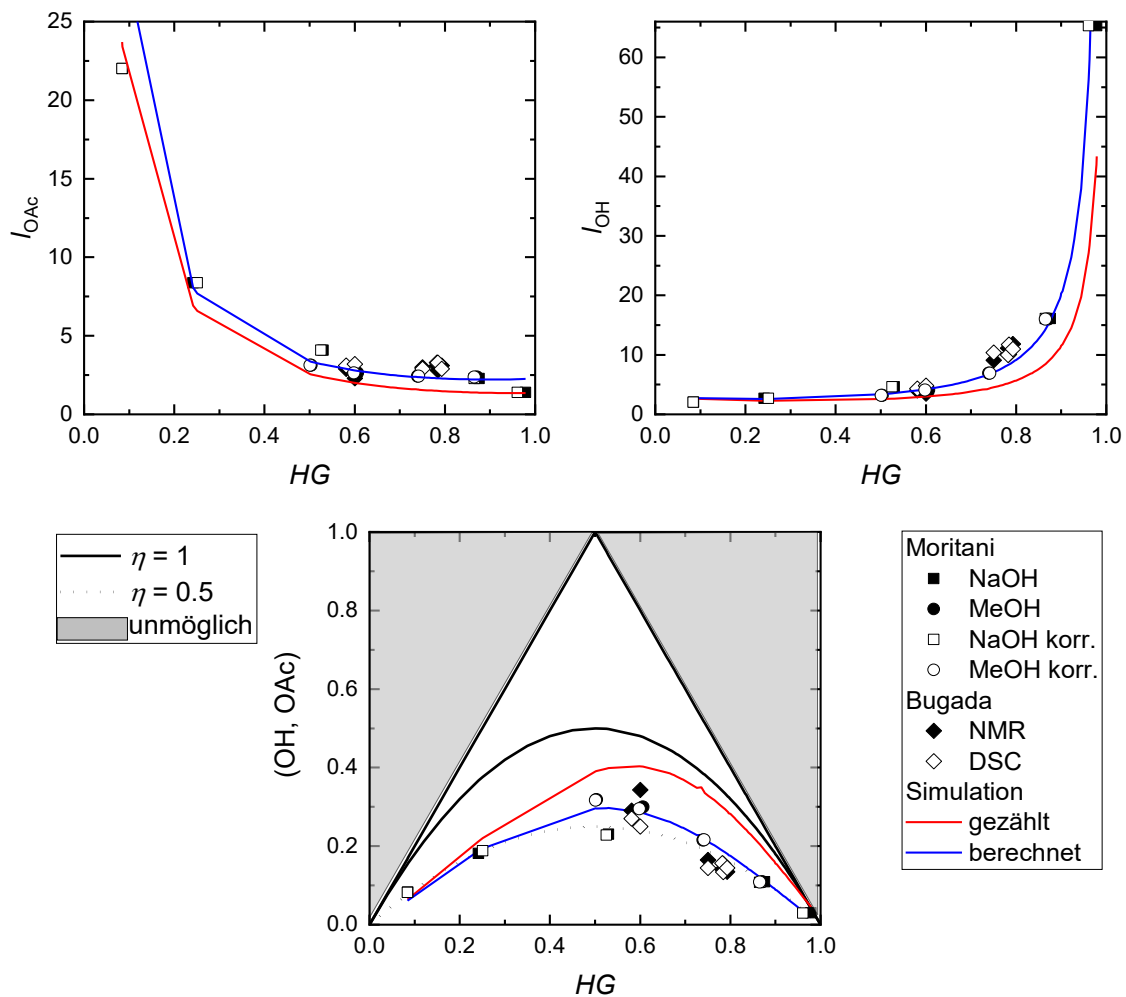


Abbildung 39: Verlauf der Blocklängen und der relativen Blockwechsel mit dem Hydrolysegrad. Die berechneten Werte (analog zu experimenteller Analyse) stimmen mit beiden durchschnittlichen Blocklängen (OH und OAc) und mit den Blockwechseln ausgezeichnet überein. Die Vergleichswerte wurden aus den Quellen 90 (MORITANI et al.) und 96 (BUGADA et al.) entnommen.

Weiterhin ist es wichtig deutlich darauf hinzuweisen, dass für das gesamte Modell keine Nachbarschaftseffekte berücksichtigt wurden. Die scheinbaren Beschleunigungseffekte sind nur auf die Entschleunigung durch die Diffusion und die Geometrie zurückzuführen. Dennoch sind Nachbarschaftseffekte nicht vollends auszuschließen. Sollten solche Effekte vorliegen, so werden sie aber schnell durch den geometrischen Effekt unterdrückt.

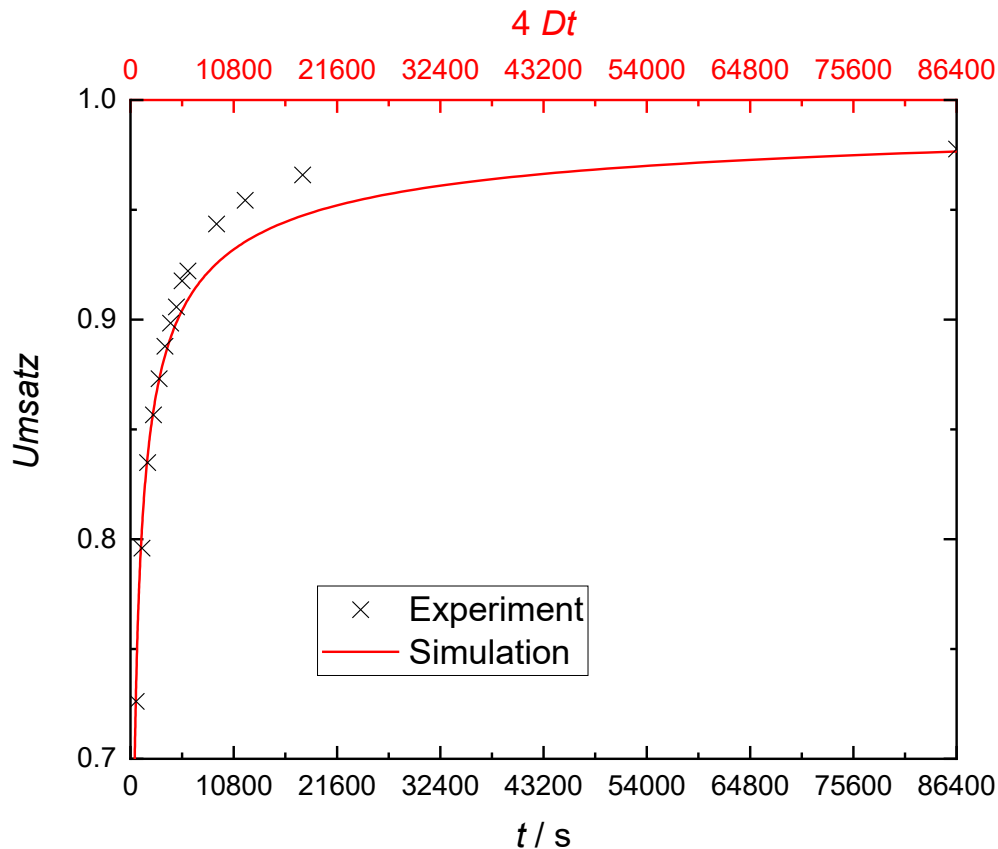


Abbildung 40: Vergleich der Umsatz-Zeit- (schwarze Kreuze) mit der Umsatz- $4Dt$ -Kurve (rote Linie). Beide Kurven stimmen bis zu einem Hydrolysegrad von etwa 90% und am Ende der Reaktion gut überein. Die $4Dt$ -Werte sind hier als Größe der Dimension Zahl behandelt. Grund dafür ist, dass die Längeneinheit sich auf den Durchmesser eines „aktiven Zentrums“ bezieht und somit normiert ist.

Ein graphischer Vergleich zwischen der realen Versuchszeit t und der dynamischen Systemweite w wird in Abbildung 40 vorgenommen. Beide Vergleichswerte sind auf unterschiedlichen Abszissen gegen den im Reaktionssystem vorliegenden Hydrolysegrad (= Umsatz) aufgetragen. Die experimentellen Daten (schwarze Kreuze) sind der unteren Zeitachse (t) zugeordnet, während die simulierten Daten (rote Linie) der oberen $4Dt$ -Achse zugeordnet sind. Dabei wurde der Ausdruck der Weite w durch den ursprünglichen Ausdruck $4Dt$ ersetzt (Bezug zur Zeit t). Der experimentelle Zeitpunkt $t = 0$ wurde auf die Zeit gesetzt, in dem die Katalysatorzugabe stattfand. Es ist erstaunlich, wie gut die Simulationsdaten die Experimentaldaten abbilden. Bis zu einem Umsatz von etwa 88% stimmen die simulierten mit den experimentell ermittelten Daten nahezu ideal überein. Oberhalb dieses Gesamt-HGs ist der

Umsatz in den Simulationen zu gering, mit Ausnahme des letzten Datenpunkts, bei dem das Experiment wieder ideal abgebildet wird.

Abbildung 41 zeigt die Auftragung des Modell-Diffusionskoeffizient gegen den Gesamthydrolysegrad. Dieser Diffusionskoeffizient wurde erhalten, indem die $4Dt$ -Werte durch die Zeit in Sekunden und durch 4 geteilt wurden. Es ist ersichtlich, dass der Modelldiffusionskoeffizient bis zu einem Umsatz von etwa 88% konstant bei etwa $D_{\text{Modell}} = 2.23 \text{ s}^{-1}$ bleibt und oberhalb exponentiell ansteigt. Bei dem vorliegenden Modell ist dieses Verhalten unerwartet, da durch die Literatur bekannt ist, dass der Diffusionskoeffizient von Methanol in pVA (je nach Hydrolysegrad) um bis zu drei Größenordnungen geringer ist als jener in reinem pVAc. Jedoch ist der Modelldiffusionskoeffizient des Methanols untrennbar mit dem des Abbauproduktes Methylacetat gekoppelt, da nach einer Reaktion eine „Pore“ durch das Abbauprodukt blockiert wird.* Der Diffusionskoeffizient von Methylacetat in pVA verhält sich genau umgekehrt zu dem von Methanol, ist also in reinem pVAc deutlich geringer als in pVOH. Somit ist es durchaus möglich, dass der System-Methanol/Methylacetat-pVA-Diffusionskoeffizient über eine längere Hydrolysegradspanne (nahezu) konstant bleibt. Der Anstieg des zusammengefassten Diffusionskoeffizienten ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll. Der Grund für das Verhalten ist, dass dieser Koeffizient nur scheinbar ansteigt, da das Modell, so wie es beschrieben ist „zusammenfällt“ (geometrisch). Bei der Modellbeschreibung wurde angenommen, dass der Durchmesser der Monomere, die das Volumen des Partikels bestimmen auch nach einer Reaktion gleichbleibt. In Näherung ist das durchaus eine gute Beschreibung, da der Abstand entlang der Polymerkette bestimmt ist durch den Bindungsabstand des Polymerrückgrats und der Abstand zwischen den Kettensegmenten bestimmt ist durch die abstoßenden Kräfte zwischen den Ketten und den Molekülen, die sich zwischen den Ketten befinden. Auch bei anziehenden Kräften zwischen den Substituenten und den Lösemittelmolekülen und denen zwischen den Kettensegmenten untereinander ist über einen weiten Reaktionszeitraum kein nennenswerter Volumenverlust zu erwarten, da die Acetatgruppen eine sterische Hinderung verursachen, sodass die anziehenden Kräfte verringert werden. Oberhalb eines Umsatzes von 88% aber, sind bereits so viele Acetatgruppen abgebaut, dass die sterische Hinderung den anziehenden Wechselwirkungen der Vinylalkoholgruppen zwischen den Kettensegmenten unterliegt. Das verursacht einen Volumenverlust, da sich Wasserstoffbrücken ausbilden, wodurch der Abstand zwischen den Kettensegmenten deutlich

* Der Transport des Abbauproduktes MeOAc aus dem Partikel wird in dieser Arbeit nicht bilanziert. Jedoch verlangt die Modellbeschreibung durch die gleichbleibenden Volumina der Partikel, dass das Volumen, dass durch den Reaktanden in das Partikel eindringt durch einen Abtransport des gleichen Volumens das Partikel verlässt. Das abtransportierte Volumen kann durch das Abbauprodukt oder durch den Reaktanden gegeben sein.

verringert wird. Die Folge dessen ist, dass auch die „Poren“, in denen sich die Lösemittelmoleküle befinden, geschlossen werden. Das Volumen der Lösemittelmoleküle ist in der Modellbeschreibung dem Volumen der Monomere zugehörig, sodass durch den Verlust dieser Moleküle zusätzlich ein hoher Volumenverlust zu verzeichnen ist. Vereinfacht ausgedrückt heißt das, dass die Partikel, wie sie durch das Modell beschrieben sind, mit dem Beginnen der Kristallisation in sich „zusammenfallen“ bzw. sich „zusammenziehen“ (geometrisch). Der Modell-Diffusionskoeffizient bezieht sich auf eine Längeneinheit, die durch den Zusammenfall nicht mehr gültig ist, sodass der (wahre) Diffusionskoeffizient bezogen auf die ursprünglich definierte Längeneinheit deutlich geringer ist.

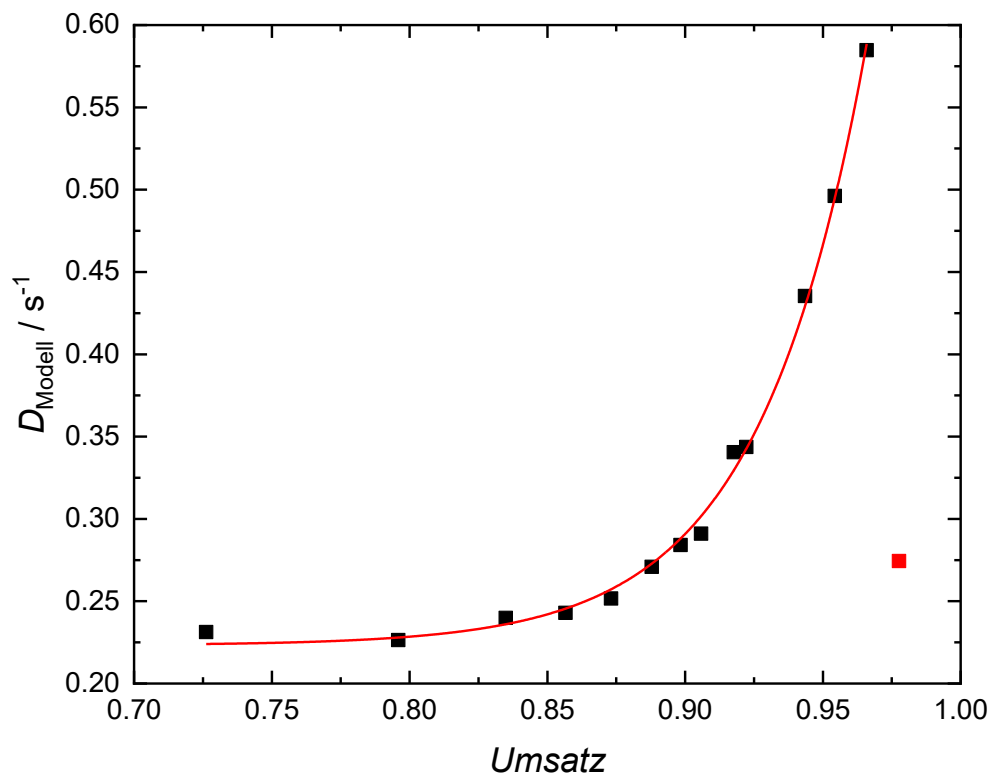


Abbildung 41: Auftragung des Modell-Diffusionskoeffizienten gegen den Umsatz. Bis zu einem Umsatz von etwa 96% verläuft der Modell-Diffusionskoeffizient exponentiell. Der Modell-Diffusionskoeffizient ist nicht der reale Diffusionskoeffizient (siehe Text).

II|5.2 Modellerweiterung I: dynamischer Diffusionskoeffizient

Obwohl der ermittelte Modelldiffusionskoeffizient oberhalb von einem Umsatz von 88% nicht korrekt ist, kann dieser dennoch für eine Weiterentwicklung der Simulation genutzt werden. Das Abschätzen des Platzbedarfs der unterschiedlichen Monomere und Lösemittelmoleküle ist relativ einfach, besonders weil nur die Verhältnisse der Polymerpartikelgrößen korrekt sein müssen und Absolutwerte unwichtig sind. Weniger einfach ist die Beschreibung eines Volumenverlustes durch anziehende Wechselwirkungen. Dabei sollten die Funktionen der anziehenden und abstoßenden Kräfte bekannt sein. Ebenso muss ein Konzept für die Bildung und Störung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks auf Basis der Mikrostruktur entwickelt werden. Dazu ist es auch notwendig die Diffusion eines Moleküls aus einer zusammenfallenden Pore zu beschreiben.

Da die Entwicklung eines solchen Konzepts extrem aufwändig ist und entweder nur auf Abschätzungen oder begleitenden Moleküldynamiksimulationen beruht, ist es günstiger, den ermittelten Modelldiffusionskoeffizienten als veränderbaren Parameter zu verwenden. Eine exponentielle Funktion konnte auf die Diffusionskoeffizienten gezeigt in Abbildung 29 angepasst werden (Gleichung 35):

$$D_{\text{Modell}} = 0.223 + 6.65 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{\text{Umsatz}}{0.039}\right) \quad (36)$$

In Abbildung 41 ist der Punkt bei einem Umsatz etwa 98% rot markiert. Dieser Punkt wurde für die Anpassungsfunktion (36) aus der Bewertung herausgenommen. Der Punkt an sich ist kein „Ausreißer“ wird aber als ein solcher behandelt. Die Ursache, weshalb der Punkt nicht in die Reihe passt, ist nicht vollständig aufklärbar. Ein Grund könnte sein, dass bei solch hohen *HGen* das Reaktionssystem durch das beschriebene Modell nicht mehr gut beschrieben werden kann (hoher kristalliner Anteil). Eine andere Erklärung ist, dass der angegebene Umsatz eine leichte Messungenauigkeit aufweist und eigentlich einem Umsatz von 100% entspricht. In diesem Fall könnte die Reaktion schon zu einem früheren Zeitpunkt beendet gewesen sein, wodurch das Umsatz-Zeit-Verhältnis nicht mehr stimmen würde.

Das simulierte Umsatz-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 42 dem experimentellen gegenübergestellt. Bis zu einem Umsatz von 96.6% stimmen die simulierten mit den experimentellen Daten ideal überein. Allerdings wird der letzte Datenpunkt bei 97.8% nicht

mehr so gut dargestellt, wie bei dem Grundmodell. Dennoch erlaubt die Erweiterung des Modells eine sehr gute Beschreibung des Experiments.

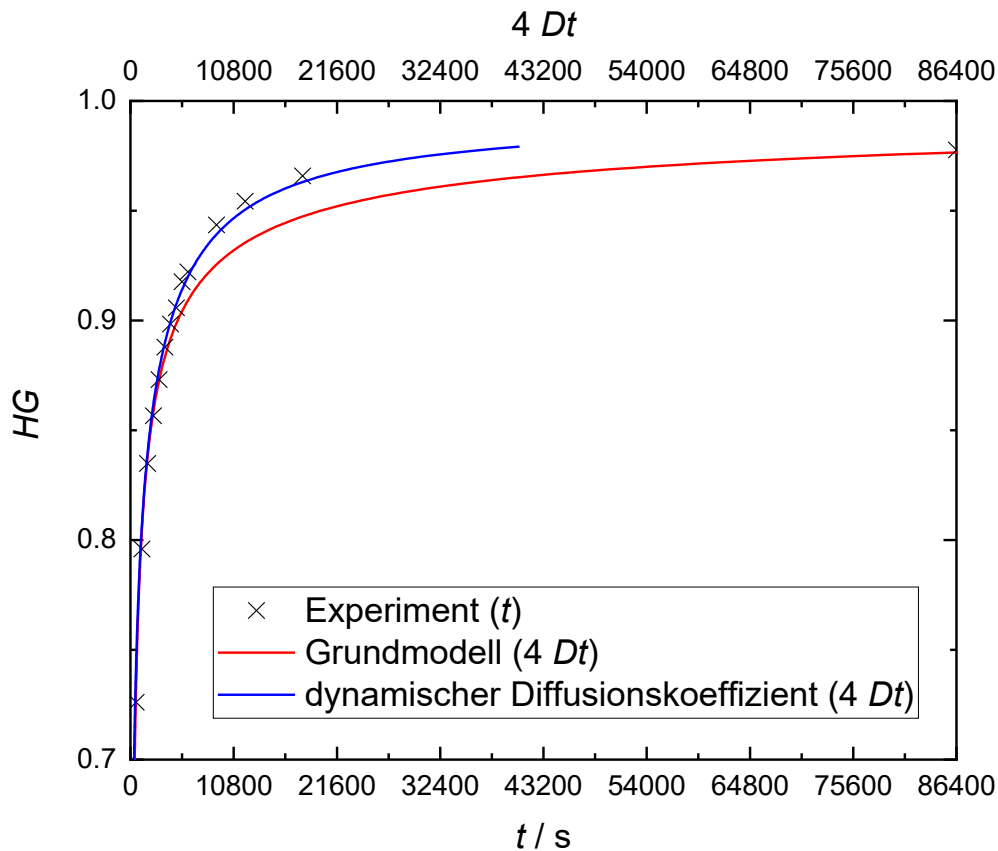


Abbildung 42: Vergleich der experimentellen Umsatz-Zeit-Kurve mit zwei simulierten Umsatz- $4Dt$ -Kurven. Die rote Kurve des Grundmodells stimmt bis zu einem Umsatz von etwa 90% gut mit der experimentellen Kurve überein. Mit einem veränderlichen Modell-Diffusionskoeffizienten (blaue Kurve) wird die Umsatz-Zeit-Kurve bis zu einem Umsatz von etwa 96% gut dargestellt.

In Abbildung 43 werden die simulierten Hydrolysegradverteilungen des Versuchs #a und #f mit den experimentellen Verteilungen verglichen. Der Vergleich mit dem Grundmodell zeigt, dass alle Verteilungen oberhalb des Umsatzes von $Umsatz = 88\%$ breiter und dadurch besser dargestellt werden konnten.

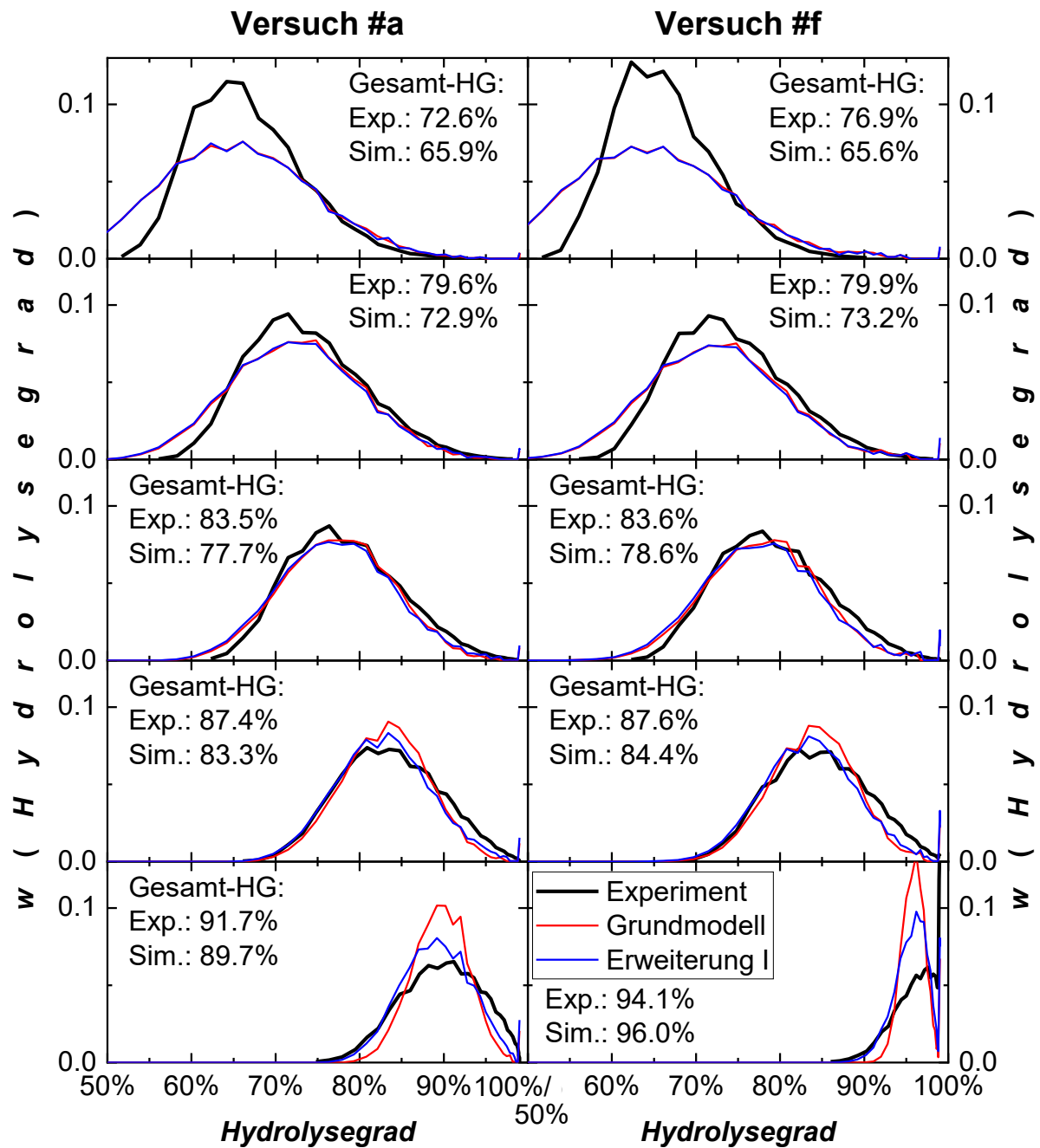


Abbildung 43: Experimentelle und simulierte Hydrolysegradverteilungen. Durch die Erweiterung I werden die Verteilungen erst spät (*Umsatz* = ca. 87%) beeinflusst. Die Verteilungen ab einem *Umsatz* von etwa 87% (sim. 83%) werden breiter dargestellt und stimmen dadurch besser mit den experimentellen Ergebnissen überein als die Verteilungen, die mit dem Grundmodell erstellt wurden.

II|5.3 Modellerweiterung II: Vorhydrolyse

Die Hydrolysegradverteilungen zeigen in Bezug auf den Übergang des Tailings in ein Fronting noch leichte Diskrepanzen. Diese Diskrepanzen können aufgelöst werden, indem die Zeitspanne, in der die Polymere vermutlich gestreckt vorliegen, nicht mit dem bisher beschriebenen Modell simuliert werden. Ein pragmatischer Ansatz dazu ist, dass eine Vorhydrolyse stattfindet, bei dem die Polymere ihrer Kettenlänge nach gewichtet hydrolysiert werden. Ein solcher Modellansatz wurde in dieser Arbeit bereits bei dem Nachbarschaftsmodell verwendet. Durch die Statistik bei der Verwendung von Zufallszahlen wäre auch bei dieser Modellerweiterung eine Gaußverteilung zu erwarten. Dennoch wird hier keine Zufallsauswahl der reagierenden Polymere durchgeführt, sondern ein Hydrolysegrad wird festgelegt, der von allen Polymeren gleichermaßen erreicht werden soll. Im Anschluss werden die Weiten für die Diffusionsgleichung der einzelnen Polymere berechnet, um einen stetigen Übergang der beiden Modelle zu erhalten. Es ist nicht sinnvoll durch eine Zufallsauswahl zu versuchen Realitätsnähe zu erzeugen, da der Übergang der Modelle in den *HG-t*-Diagrammen ohnehin eine Knickstelle aufweisen würde. (Die Erstellung eines *HG-t*-Diagramms ist nicht möglich). Zusätzlich kann der Hydrolysegrad des Modellwechsels nur abgeschätzt werden und der gleichzeitige sprunghafte Übergang aller gestreckten Ketten in eine Kugelform ist physikalisch nicht sinnvoll.

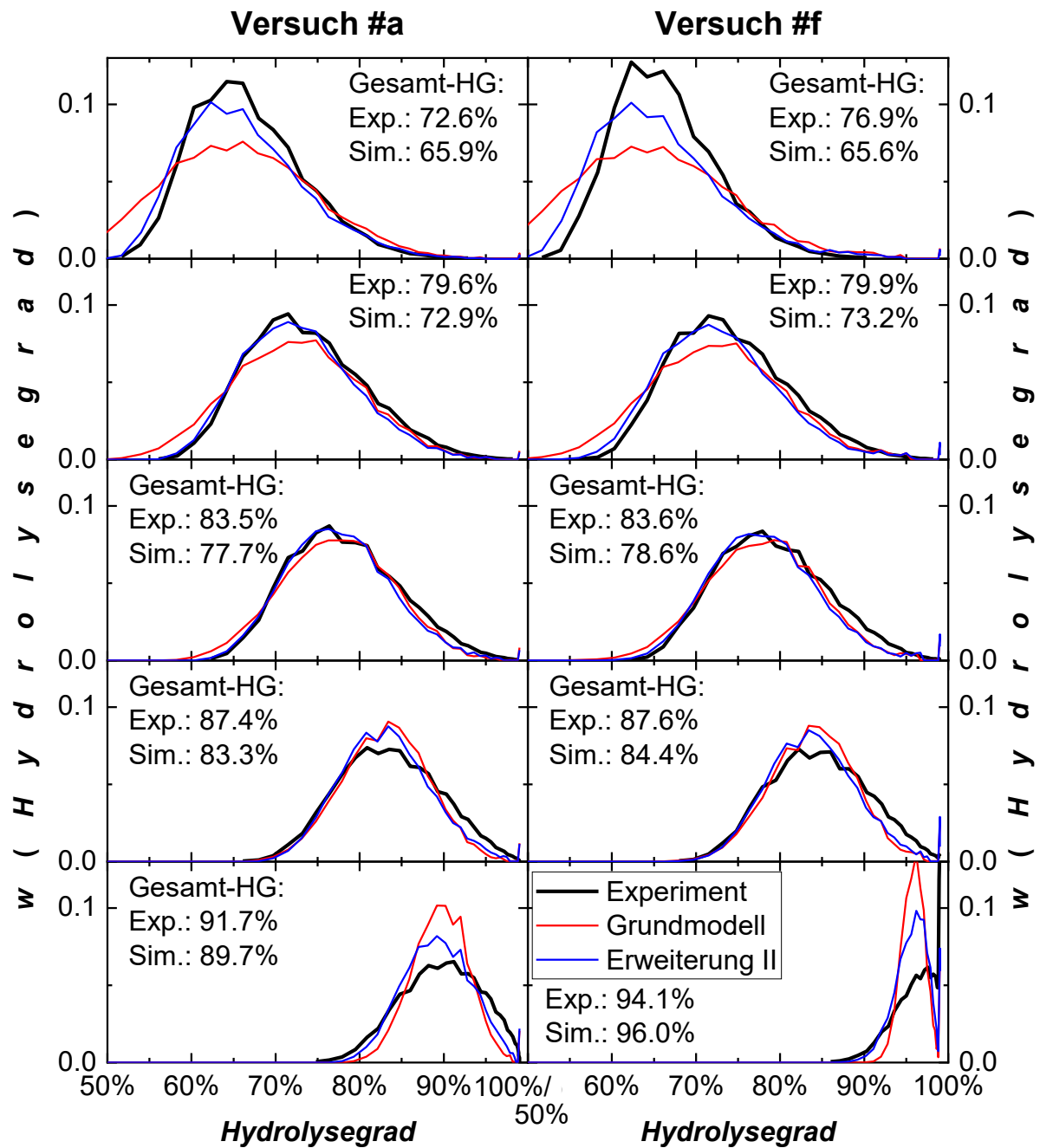


Abbildung 44: Experimentelle und simulierte Hydrolysegradverteilungen. Durch die Erweiterung II werden vor allem die Verteilungen unterhalb eines Umsatzes von 87% beeinflusst. Der Übergang vom Tailing ins Fronting wurde zu späteren Umsätzen verschoben, wodurch einige Verteilungen schmäler werden. Bis zu einem Umsatz von ca. 84% sind die Verteilungen nahezu deckungsgleich mit den Experimentaldaten.

Durch die Vorhydrolyse angewendet auf das bereits erweiterte Modell treten keine Änderungen des Umsatz-Zeit-Verhältnis auf. Die Ergebnisse des Grundmodells und des voll erweiterten Modells, mit einem Vorhydrolysegrad von 10%, in Bezug auf die Hydrolysegradverteilungen ist in Abbildung 44 anhand der Versuche #a und #f dargestellt. Die Diagramme zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung in der Breite, der Maxima und der Schultern der Verteilungen. Durch die erfolgreiche Verbesserung der Simulationsergebnisse ist die Annahme gestreckt vorliegender Polymere zu Beginn der Reaktion gerechtfertigt. Der Vorhydrolysegrad von 10% scheint ein guter Mittelwert für den Punkt des Übergangs von gestreckten in verknäulte Polymere zu sein. Es konnte gezeigt werden, dass schon ein niedriger Wert die ohnehin sehr guten Ergebnisse noch verbessern kann.

II|5.4 Modellerweiterung III: Sphäroide

Durch die zweite Modellerweiterung (Vorhydrolyse) konnte gezeigt werden, dass die Polymere bei der Verseifungsreaktion in zwei Extreme unterteilt werden können: gestreckt und kugelförmig. Jedoch ist es durch den einfachen Ansatz, der bei dieser Erweiterung gewählt wurde, nicht gelungen, einen natürlichen Übergang der beiden Extreme zu modellieren. Der Versuch einen realitätsnahen Wechsel zwischen den beiden Modellen zu erzeugen, wird hier gezeigt, wobei das Verhalten in einem einzigen Modell zusammengefasst wird.

Tabelle 3: Diffusionskoeffizienten verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Polymer-Lösemittel-Systeme setzen sich aus pVAc, pVA(88%), pVOH, MeOH und MeOAc zusammen. Die mit Sternchen versehenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Angaben derselben Quelle.⁹⁷

$T / ^\circ\text{C}$	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$					
	pVAc -		pVA(88%) -		pVOH -	
	MeOH	MeOAc	MeOH	MeOAc	MeOH	MeOAc
40	$2.00 \cdot 10^{-9}$	$1.43 \cdot 10^{-11}$				
60	$1.64 \cdot 10^{-8}$	$4.15 \cdot 10^{-10}$				
80	$9.90 \cdot 10^{-8}$	$7.07 \cdot 10^{-9}$				$3.03 \cdot 10^{-8}$
90			$9.93 \cdot 10^{-9*}$	$2.30 \cdot 10^{-10*}$	$3.81 \cdot 10^{-11}$	
92						$4.22 \cdot 10^{-8}$
100	$4.29 \cdot 10^{-7}$	$5.92 \cdot 10^{-8}$	$1.03 \cdot 10^{-8*}$	$5.73 \cdot 10^{-10*}$	$4.07 \cdot 10^{-10*}$	$6.50 \cdot 10^{-8}$
110			$3.84 \cdot 10^{-8*}$	$8.69 \cdot 10^{-10*}$	$6.93 \cdot 10^{-10*}$	

Die Vorstellung einer geradlinig gestreckten Polymerkette ist ebenso wie ein kugelförmiges Partikel eine Idealisierung. Bei beiden Formen ist eine Abweichung von der Idealform wahrscheinlich, wobei die gestreckte Form vermutlich den unwahrscheinlichsten geometrischen Körper darstellt. Obwohl die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Alkoholgruppen der Polymerketten, durch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, deutlich stärker angenommen werden, sind zwischen den Acetatgruppen untereinander dennoch anziehende Wechselwirkungen vorhanden. Das kann durch den

Vergleich der Diffusionskoeffizienten verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme festgestellt werden. In Tabelle 3 sind die Polymer-Lösemittel-Systeme pVAc-Methanol, pVAc-Methylacetat, pVA(88%)-Methanol, pVA(88%)-Methylacetat, pVOH-Methanol und pVOH-Methylacetat aufgelistet. Bei diesen Systemen werden als Lösemittel die Methylderivate der Polymersubstituenten verwendet. Diese sind daher als die mobilisierten Substituenten anzusehen. Die Molekülgrößen der mobilisierten Substituenten werden in einer ähnlichen Größenordnung eingeschätzt, sodass die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Polymere zur Einschätzung der anziehenden Wechselwirkungen zwischen der mobilen und der immobil Phase (Polymere) herangezogen werden kann. Dabei verläuft der Diffusionskoeffizient (vermutlich nicht linear) antiproportional zu den attraktiven Kräften. In der Tabelle 3 ist gut zu erkennen, dass sich die Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen ändern, wenn in dem jeweiligen System die mobile bzw. die immobile Phase ausgetauscht wird. Daher sollte für die gestreckt vorliegenden Polymere als geometrischer Körper eine Form gewählt werden, die ähnlich dem der verknäulten Ketten ist, jedoch von dem Ideal abweicht. Ellipsoide bieten sich als gute intermediäre Form an, da die Kugel selbst ein Ellipsoid mit gleich großen Raumachsen ist. Triaxiale oder gar multiaxiale Ellipsoide erschweren eine mathematische Beschreibung, sodass sich bei der Weiterentwicklung des Modells auf rotationssymmetrische Ellipsoide beschränkt wird. Bei solchen Körpern ist die Raumausdehnung in Richtung der Rotationsachse unterschiedlich zu der Ausdehnung in Richtung des Äquators. Die Folge des Einsatzes von Ellipsoiden ist die Verkürzung der Strecke, die durch Diffusion zurückgelegt werden muss, bevor eine Reaktion stattfinden kann, ungeachtet dessen, ob der Körper gestreckt oder gestaucht wird. Um die Beschreibung möglichst einfach zu halten, wird nur das gestauchte Ellipsoid für die mathematische Betrachtung verwendet. Obwohl das gestreckte Ellipsoid der Vorstellung einer gestreckten Ketten näher ist, ist die Verwendung eines Sphäroiden sinnvoller, weil dadurch auch die Verformung der kugelförmigen Partikel besser beschrieben werden kann, die durch Stöße mit anderen Partikeln, der Reaktorwand etc. verursacht werden. Bei einem Stoß eines Partikels auf ein Hindernis wirkt eine Kraft in die Stoßrichtung und eine Gegenkraft in die Gegenrichtung, sodass eine Stauchung des Partikels auf einer Raumachse stattfindet, wodurch ein gestauchtes Ellipsoid entsteht. Um eine Streckung zu verursachen, müssen gleichzeitig Kräfte auf zwei Raumachsen wirken, was vermutlich weniger häufig vorkommt. Letztendlich ist nicht nachgewiesen, dass Stöße eine solche Verformung herbeiführen. Jedoch führen beide Formänderungen (gesteckt oder gestaucht) zu einer Verkürzung des Weges, der durch Diffusion zurückgelegt wird, weshalb die Beschreibung über eine der beiden Verformungen die Modellbeschreibung vereinfacht.

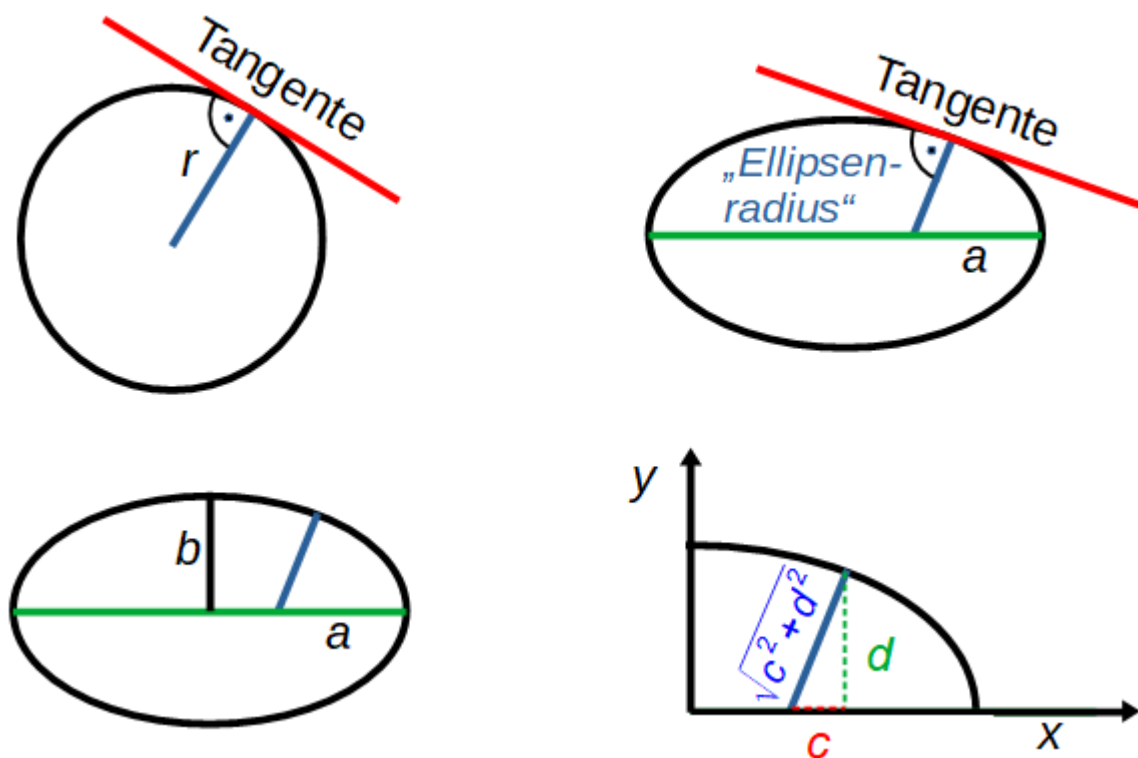


Abbildung 45: Konstruktion eines „Ellipsenradius“. Oben links ist ein Kreis mit einem blauen Radius und der dazugehörigen roten Tangente gezeigt. Ein Radius steht immer senkrecht auf der Tangente, da die Verhältnisse bei jedem Winkel des Kreises gleich sind. Rechts ist eine Ellipse gezeigt, bei der sich eine in blau eingezeichnete Strecke zwischen der grünen Mittellinie und der Tangente aufspannt. Die Streckenlänge des „Ellipsenradius“ kann durch den Satz des Pythagoras ermittelt werden (unten).

Für die Berechnung des Sollhydrolysegrads bei der Simulation sind zwei Größen vonnöten: die Weite und der Partikelradius. Da bei der Modellerweiterung eine Verkürzung einer Strecke modelliert werden soll, ist es sinnvoll, für die Berechnung des Sollhydrolysegrads den Radius, der eine Strecke darstellt, zu manipulieren. Abbildung 45 zeigt eine Konstruktionszeichnung für die Ermittlung eines „Ellipsenradius“. Links in der Abbildung ist ein Kreis zu sehen, in den in blau der Radius eingezeichnet ist. Senkrecht zu dem Radius ist in rot die dazugehörige Tangente dargestellt, woraus folgt, dass ein Radius immer senkrecht auf der Tangente eines Kreises steht. Daher wird für die Bestimmung des „Ellipsenradius“ der Mittelwert aus allen Strecken gebildet, die sich in einer Ellipse (Abbildung 45, rechts) zwischen einer Tangente und der in grün eingezeichneten Mittellinie a aufspannen. Da eine Ellipse eine Fläche ist, kann diese für eine Beschreibung eines Polymers in einem dreidimensionalen Raum nicht verwendet werden. Der Rotationskörper einer Ellipse ist ein Ellipsoid, sodass Anstelle eines

„Ellipsenradius“ ein „Ellipsoidenradius“ verwendet wird. Der „Ellipsoidenradius“ wird ebenso bestimmt, wobei aber die einzelnen Strecken noch nach den Regeln für Rotationskörper gewichtet werden müssen. Die Aufsummierung der Strecken erfolgt durch die Integration von 0 bis a und der Mittelwert wird gebildet, indem das Integrationsergebnis durch das Integral von $2 \pi x$ von 0 bis a geteilt wird. Da in einem Polymer die Monomere gleichbleiben, ungeachtet dessen, wie dessen Körper beschrieben ist, bleibt das Volumen auch gleich, wodurch die Achsen a und b ineinander umwandelbar sind ($a = b^{-1/2}$). Durch Ersetzen von a mit b wird die Gleichung (37) erstellt:

$$r' = r \frac{\int_0^{b^{-1/2}} 2 \pi x b \sqrt{1+x^2 b(b^3-1)} dx}{\int_0^{b^{-1/2}} 2 \pi x dx} = r \frac{2 b(b^{9/2}-1)}{3(b^3-1)} \quad (37)$$

Der Parameter b ist dabei unbekannt, jedoch ist durch das Vorhaben, gestreckte Polymere in kugelförmige Partikel umzuwandeln, bekannt, dass der Parameter mit dem Hydrolysegrad wächst. Da aber nicht bekannt ist, wie sich die Proportionalität zwischen b und dem Hydrolysegrad verhält, wird der Einfachheit halber eine lineare Beziehung verwendet. Eine solche Gleichung besteht aus einer Variable, die hier durch den Hydrolysegrad gestellt ist, die mit einer Steigung multipliziert wird und einem Ordinatenabschnitt. Dieser Abschnitt wird durch den Mindestradius gegeben, der per Definition $\frac{1}{2}$ beträgt, da dieser Wert für ein einzelnes Monomer vorgegeben wurde und eine Komprimierbarkeit der Monomereinheiten für das Modell ausgeschlossen wird. Durch die Vorgabe nur Sphäroide zu betrachten, ist der Maximalwert von b der Radius, wodurch die Koordinate bei einem Hydrolysegrad von 100% ebenso bekannt ist. Dadurch, dass zwei Punkte bekannt sind, kann die Steigung berechnet werden und es wird, mit einer zusätzlichen Normierung mit r , die Gleichung (38) erhalten:

$$b = \frac{HG(r - 1/2) + 1/2}{r} \quad (38)$$

Der „Ellipsoidenradius“ r' wird anstelle des Kugelradius r in die Gleichung (26) eingesetzt, um den Sollhydrolysegrad zu berechnen. Da sich durch die Verwendung des „Ellipsoidenradius“ die effektiven Radien im System ändern, wurde auch die Funktion für die Berechnung des Modelldiffusionskoeffizient geändert (Gleichung 39):

$$D_{\text{Model}} = 7.80 \cdot 10^{-2} + \left(\text{Umsatz} \frac{(2.26 \cdot 10^{-3})^{0.363}}{1.11 - \text{Umsatz}} \right)^{\frac{1}{0.363}} \quad (39)$$

In Abbildung 46 sind die experimentellen und die mit der zweiten und dritten Modellerweiterung simulierten Hydrolysegradverteilungen abgebildet. Beide Modelle stellen die experimentellen Verteilungen gut dar. Durch die zweite Erweiterung wird die Breite der Verteilungen besser abgebildet als durch die dritte Erweiterung, während das Verhalten der mit dem Hydrolysegrad abnehmenden Höhe durch die dritte Erweiterung besser dargestellt wird. Das beweist, dass der Übergang von gestreckten in kugelförmige Polymere durch die Verwendung von Ellipsoiden gut funktioniert und die Beschreibung des Modells so gut ist, dass sie wahrscheinlich in den Fehlergrenzen des Experiments liegt. Um dieses Modell noch weiter zu verfeinern, müsste die lineare Verformungsfunktion durch eine Funktion ersetzt werden, die die stabilisierenden Kräfte durch die Vernetzung über Wasserstoffbrücken besser beschreibt. Dazu wären allerdings experimentelle Daten notwendig, die zurzeit nicht zur Verfügung stehen.

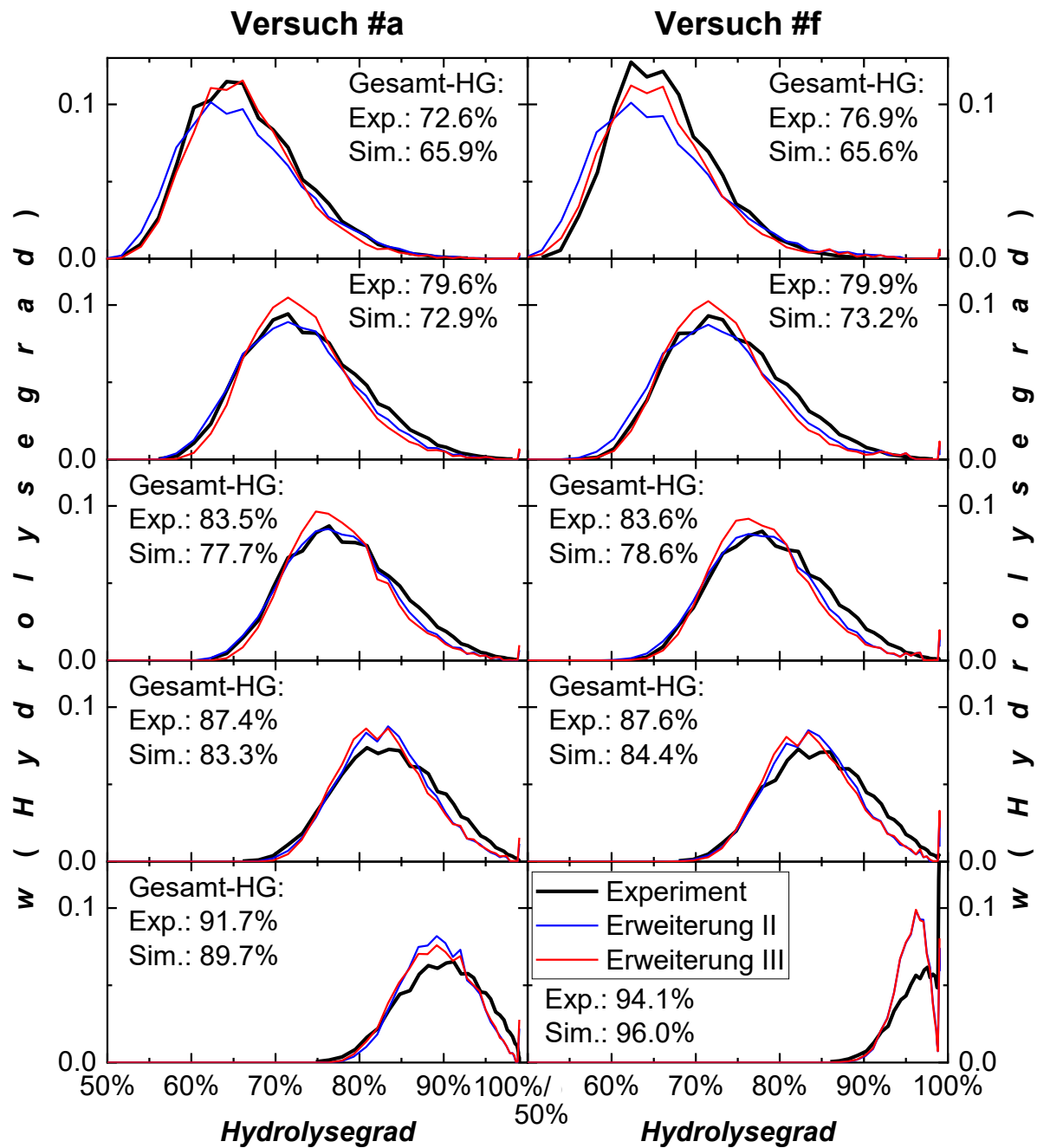


Abbildung 46: Experimentelle und simulierte Hydrolysegradverteilungen. Unterhalb eines Umsatzes von ca. 87% werden die Verteilungen der dritten Erweiterung schmäler dargestellt als die der zweiten Erweiterung. Bei den Verteilungen von ca. 66% Simulationsumsatz stellt das Verhalten eine Verbesserung gegenüber der zweiten Erweiterung dar.

II|5.5 Analyse der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur ist der Aufbau der Polymerketten. Dazu zählen die Längen der OH- und OAc-Blöcke auf den einzelnen Ketten, die Connects und die Fragmentlängen. Da die Modelle auf demselben Grundmodell basieren, ist es sinnvoll, die Analysen an dem am weitest entwickelten Modell vorzunehmen (Modellerweiterung III; kein signifikanter Unterschied in den Ergebnissen zu Modellerweiterung II → daher nicht gezeigt).

Weiterhin konnte im Abschnitt II|5.1 festgestellt werden, dass die Alkoholysereaktion (nahezu) unabhängig von den Molmassenverteilungen nach der Polymerisation ist, sodass die Analysen nur an Versuch #a durchgeführt werden.

In Abbildung 47 ist die Anzahl der persistenten Verzweigungstellen (pro Polymer; N_{PER}) über die Kettenlänge für die Umsätze 65.9% und 89.7% gezeigt. Um die Erkennbarkeit zu gewährleisten, werden nur zwei Umsätze gezeigt. Die Verläufe beider Datensätze sind linear mit einer Streuung, die mit steigender Kettenlänge verstärkt wird. Zurückzuführen sind die Stärken der Streuungen auf die Statistik, da sowohl mit steigender Kettenlänge die Möglichkeiten der Anzahl der Connects zunimmt als auch die Anzahl der Polymere mit einer sehr langen Kettenlänge geringer ist als die mit kürzeren Kettenlängen.

Wie zu erwarten war, sind keine nennenswerten Veränderungen über den Reaktionsverlauf zu erkennen. Dennoch ist ein leichter Abfall in der Steigung mit Erhöhung des Umsatzes zu erkennen. Da aber persistente Connects nicht aufgelöst werden können, ist der beschriebene vermeintliche Abbau der PER anders zu erklären. Oben links in Abbildung 47 ist eine Vergrößerung der Datenpunkte zwischen den Kettenlängen 1 und 600 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass N_{PER} unterhalb einer Kettenlänge von etwa 200 mit dem Umsatz ansteigt. Da die Anzahl von Polymeren deren Kettenlänge unterhalb von 200 ist deutlich höher ist, als die deren Kettenlänge oberhalb von 200 ist, wirkt es so, als würden PER abgebaut.

Der Transfer zum Polymer findet zwischen einem Radikal und einem Polymer statt. Das „Zielpolymer“ dieser Reaktion wird zufällig, aber kettenlängengewichtet ausgewählt. Die Auswahl des Fragments, auf das die Radikalfunktionalität übertragen wird, findet ebenso zufällig, aber fragmentlängengewichtet statt. Aus diesen Zusammenhängen sollte davon auszugehen sein, dass die relative Anzahl an PER auf jedem Fragment jedes Polymers im Reaktionssystem gleich ist, woraus folgt, dass die durchschnittliche Anzahl an PER auch nach der Verseifung von HYCs gleichbleibt. In Abbildung 47 ist aber ein anderes Verhalten erkennbar. N_{PER} relativ langer Polymere (oberhalb einer Kettenlänge von 200) nimmt mit dem Umsatz der Hydrolysereaktion ab, während die N_{PER} relativ kurzer Polymere (unterhalb einer

Kettenlänge von 200) zunimmt. Dieses Verhalten ist auf die Statistik in Kombination mit der Vorbereitung der Polymere für den Verseifungsalgorithmus zurückzuführen. Bei der Polymerisationsreaktion nimmt die Monomerkonzentration mit dem Polymerisationsfortschritt ab und die Polymerkonzentration nimmt zu. Die Folge ist, dass bei einer sehr geringen Monomerkonzentration der Transfer zum Polymer relativ zu der Wachstumsgeschwindigkeit zunimmt, sodass sehr viele Connects mit sehr kurzen Fragmenten entstehen. Durch die Kettenlängengewichtung finden diese Transferreaktionen häufiger an hochmassigen Polymeren statt. Dadurch ist es auch wahrscheinlicher, dass Connects an Fragmenten der Länge 1 an Polymeren hoher Kettenlänge gebildet werden. Diese Fragmente der Länge 1 sind wahrscheinlicher mit Fragmenten hoher Länge verknüpft. Nach der Polymerisationssimulation ist dieser Umstand noch nicht von Bedeutung, da die relative Anzahl an Connects nicht beeinflusst wird, wodurch das erwartete Verhalten auftritt. Erst bei der Vorbereitung für den Verseifungsalgorithmus ändert sich die Anzahl an persistenten Connects, da unmögliche Connects, wie oben beschrieben (siehe auch Abbildung 31) in die tatsächliche Mikrostruktur umgewandelt werden. Dieser Abbau ist an dieser Stelle des Algorithmus nicht signifikant. Erst durch die Verseifung von HYC wird das unerwartete, aber realistische, Verhalten deutlich.

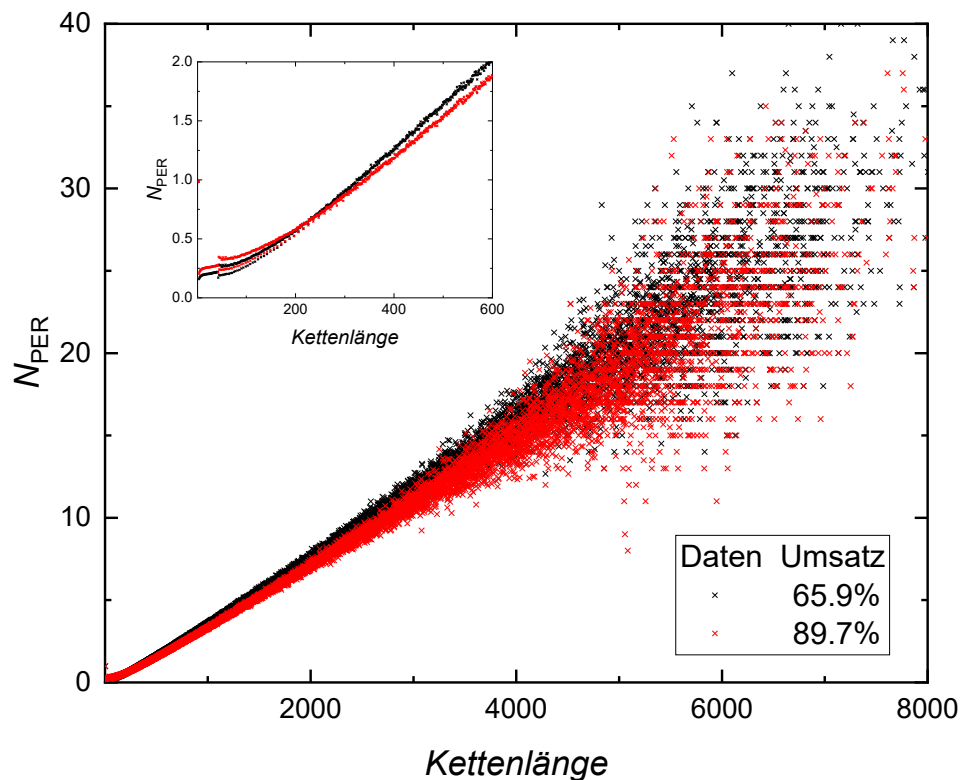


Abbildung 47: Anzahl persistenter Verzweigungsstellen (pro Polymer) gegen die Kettenlänge. Mit steigendem Umsatz (Gesamt-HG) ist die Verschiebung der Kurve kaum signifikant.

Die Verteilungen und Verläufe der Fragmentlängen und der hydrolysierbaren Verzweigungsstellen beeinflussen sich gegenseitig. In Abbildung 48 sind die durchschnittlichen Fragmentlängen und in Abbildung 49 die Anzahl der hydrolysierbaren Verzweigungsstellen (pro Polymer; N_{HYC}) zu verschiedenen Umsätzen dargestellt. Die durchschnittlichen Fragmentlängen (Abb. 42) verlaufen mit der Kettenlänge in eine Sättigung. Bis zu einer Kettenlänge von etwa 2000 ist ein starker Anstieg der durchschnittlichen Fragmentlänge zu erkennen (Abb. 42: Glättungen). Oberhalb der Kettenlänge von etwa 2000 ist kein signifikanter Anstieg mehr zu erkennen. Daher kann angenommen werden, dass ab einer Kettenlänge von etwa 2000 diese durch die Anzahl an Fragmenten einer Länge von ca. 200 bestimmt ist.

Mit steigendem Umsatz ist eine Erhöhung der durchschnittlichen Fragmentlängen zu erkennen. Das bedeutet, dass die abgetrennten Fragmente im Durchschnitt kürzer sein als die durchschnittlichen Fragmentlängen.

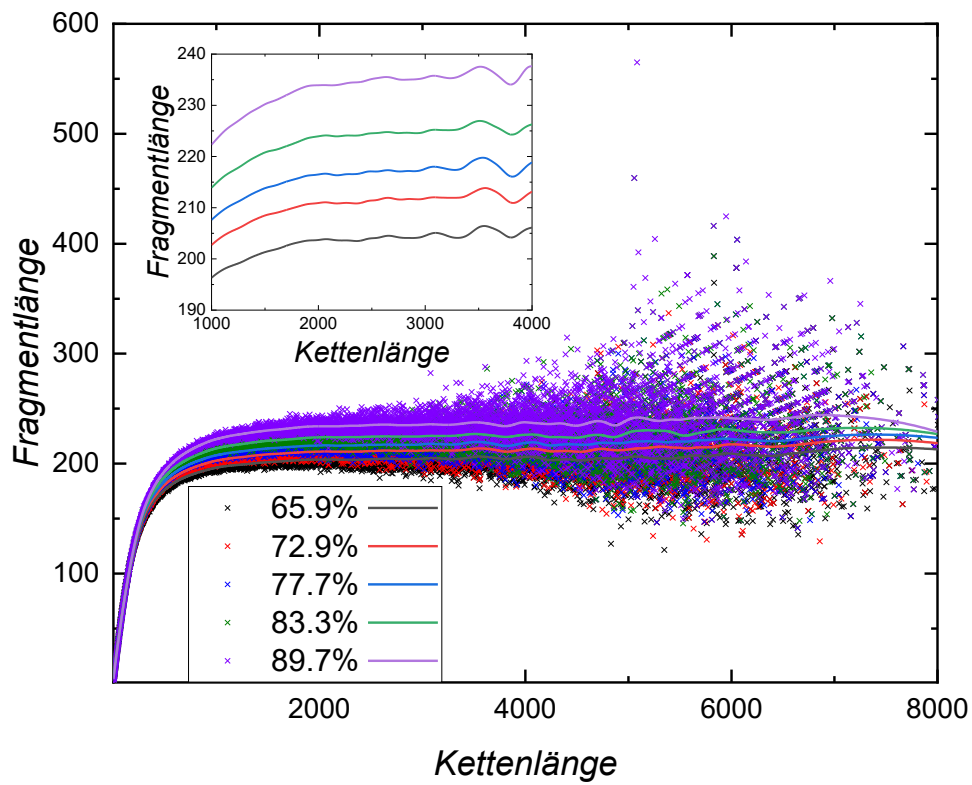


Abbildung 48: Fragment- gegen Kettenlänge bei verschiedenen Umsätzen. Über die Datenpunkte sind die jeweiligen Glättungen gelegt. Für den Bereich zwischen den Kettenlängen 1000 und 4000 sind die Glättungen separat gezeigt.

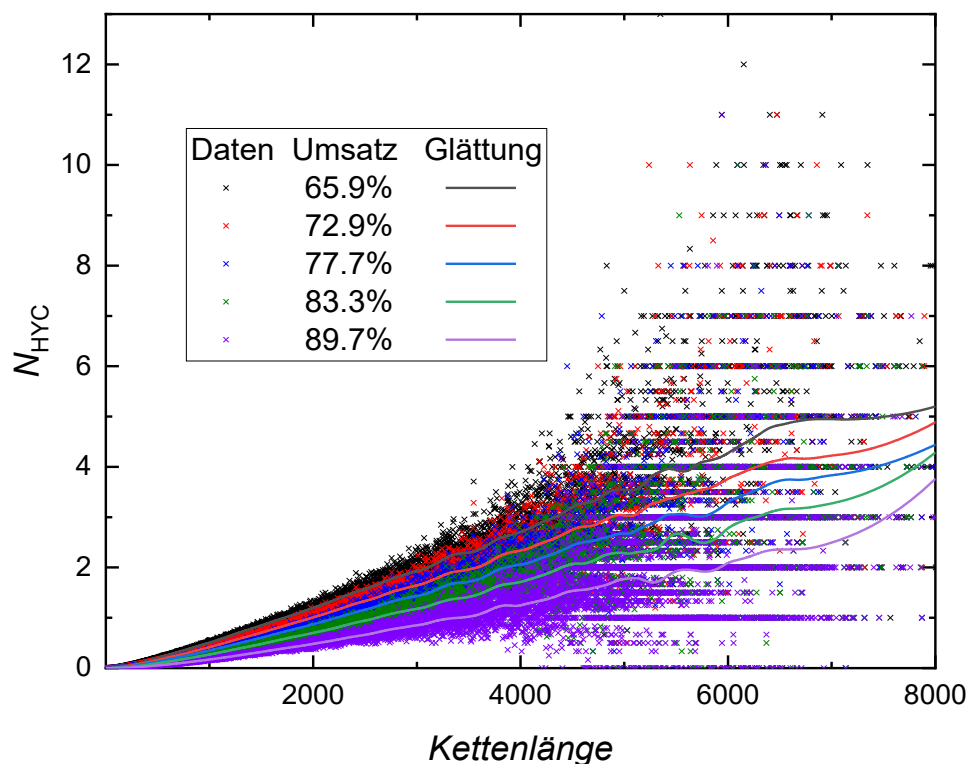


Abbildung 49: Anzahl der hydrolysierbaren Connects gegen die Kettenlänge. Mit steigender Kettenlänge steigt auch die Anzahl der HYC. Die Connects werden mit steigendem Umsatz relativ gleichmäßig abgebaut. Die Glättungen sind anhand von gewichteten Datenpunkten vorgenommen.

Die Änderung der Anzahl der hydrolysierbaren Connects (Abbildung 49) verläuft wie erwartet: die Connects werden (relativ) gleichmäßig abgebaut. Die durchschnittlichen Fragmentlängen (Abbildung 48) werden vor allem im hohen Molmassenbereich (ab ca. 200) mit dem Reaktionsverlauf länger. Da die individuellen Fragmentlängen gleichbleiben, ist die einzig sinnvolle Erklärung, dass Connects kurzer Fragmente bevorzugt verseift werden. Diese Bevorzugung des Auflöserns der HYC mit kurzen Fragmenten ist nur scheinbar, weil durch den Algorithmus keine solche Bevorzugung vorgesehen ist. Das bedeutet, dass Connects, die kurzketzige Fragmente tragen, nicht bevorzugt abgebaut werden, sondern dass diese nur häufiger abgebaut werden, weil sie häufiger auftreten. Die kurzen Fragmente werden in einem späten Zeitraum der Polymerisation gebildet. Mit der Reaktionszeit wird die Monomerkonzentration stetig geringer und der Feststoffanteil erhöht sich. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für die Transferreaktionen zum Polymer, wodurch die Anzahl der

Verzweigungen stark zunimmt. Durch die geringe Monomerkonzentration ist das Kettenwachstum eingeschränkt, sodass kürzere Ketten entstehen.

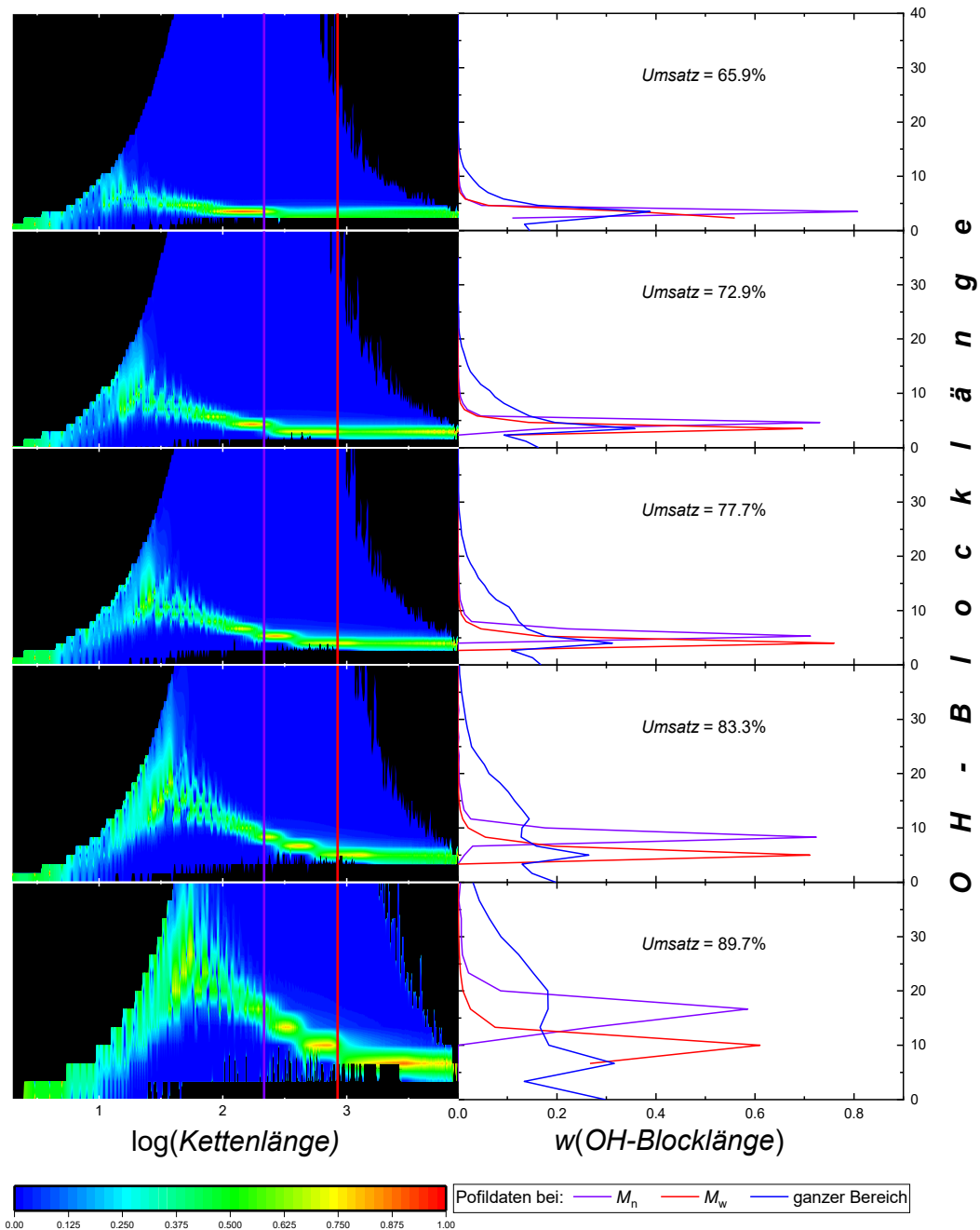


Abbildung 50: Profildarstellungen der OH-Blocklängen bei verschiedenen Umsätzen. In allen Bereichen werden die Profillinien mit dem Anstieg des Umsatzes breiter. Ein hochdefinierter „Gebirgskamm“ verschiebt sich zu großen Kettenlängen. Die Datenanalyse beruht auf ca. $4.7 \cdot 10^9$ Monomereinheiten.

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der OH-Blocklängen für verschiedene Hydrolysegrade gezeigt als 2D-Farbabbildungen (links) mit Profildarstellungen (rechts). Eine 2D-Farbabbildung wird aus einer Werte-Matrix erstellt. In den Matrizen, die zur Erstellung der Abbildung 50 genutzt wurden, sind die Häufigkeiten der OH-Blocklängen als Werte an die entsprechenden Koordinaten eingetragen. Eine Koordinate besteht aus der logarithmierten Kettenlänge (Reihe) und der jeweiligen OH-Blocklänge (Zeile). Die Werte, die in die Reihen der Matrix eingetragen sind, sind jeweils einem Histogramm entnommen, welches aus Daten erstellt wurde, welche vorher entsprechend dem gegebenen Intervall filtriert wurden.

Da die Blocklängen betrachtet werden, ist es sinnvoll für die Reihen der Matrizen die Kettenlängen und nicht die Massen der Polymere zu verwenden. Für eine adäquate Darstellung von langkettigen Polymeren, ist eine logarithmische Kettenlängenchse notwendig, da von solchen Polymeren deutlich weniger in dem Ensemble vorhanden sind als von kurzkettigen Polymeren. Daraus ergibt sich allerdings das Problem, dass in den Matrizen Wertelücken entstehen. Solche Wertelücken führen zu Darstellungslücken in den Abbildungen. Relativ häufig kommt es auch vor, dass ein Wertepunkt ausschließlich von wertefreien Feldern umgeben ist, was zur Folge hat, dass solche Werte nicht dargestellt werden können. Da aber jeder simulierte Messpunkt für das Gesamtbild wichtig ist, mussten die wertefreien Felder aufgefüllt werden. Das Auffüllen erfolgt mithilfe eines für diesen Zweck entwickelten Algorithmus, bei dem die eigentlichen „Messpunkte“ unverändert blieben. Des Weiteren blieben auch die Koordinaten, die oberhalb eines ursprünglichen Maximums, oder unterhalb eines ursprünglichen Minimums der Reihen (Blocklängenwerte, nicht Häufigkeit) lagen, unverändert und somit wertefrei.

Bei den 2D-Farbdarstellungen (links) wurde für die nicht sichtbare Werteachse der nebeneinander gereihten Histogramme der OH-Blocklängen ein Farbcode verwendet. Der Farbcode beginnt bei blau, was sehr selten bedeutet, und geht bis rot, was sehr häufig bedeutet. Dieser Farbcode wurde einer topografischen Landkarte nachempfunden. Zusätzlich sind alle wertefreien Punkte in schwarz dargestellt.

Die „Messwerte“ wurden durch die Auszählmethode ermittelt. Die Berechnung der „Messwerte“ analog zur Literatur stellt keine Alternative dar, da es bei einer solchen Bestimmung bei einzelnen Ketten zu deutlichen Fehlern kommt, sodass unmögliche Werte erreicht werden (Blöcke länger als die Polymerketten). Die grünen bis roten Farbcodes oberhalb der zahlengewichteten Mittelwerte (violette vertikale Linie) zeigen eine schmale Verteilung („Gebirgskamm“) der Blocklängen an. Dennoch zeigt vor allem der blaue Farbcode, dass auch deutlich längere Blöcke als die jeweiligen kettenlängenabhängigen Blockmittelwerte existieren.

Der „Gebirgskamm“ verschiebt sich mit steigendem Umsatz zu höheren Blocklängen. Dieses Verhalten kann auch bei den rechts dargestellten Profilen erkannt werden.

Bei jeder der untereinander gestapelten 2D-Farbdarstellungen sind jeweils eine vertikal verlaufende rote und violette Linie eingezeichnet. Die Kettenlängen, bei der diese Linien eingezeichnet sind, entsprechen den mittleren Molmassen, wobei violett der zahlengemittelten Masse und rot der gewichtsgemittelten Masse entspricht. Auf der rechten Seite der Darstellungen sind die Werte gezeigt, die sich unter den beschriebenen Profillinien befinden. Dort werden also die Histogramme der OH-Blocklängen dargestellt, die für die mittleren Molmassen erstellt wurden. Zusätzlich zu den Profilen, die sich aus den Profillinien ergeben, ist noch ein weiteres Profil in blau gezeigt. Dieses Profil ist die flächennormierte Summe aller links dargestellten Daten und entspricht daher einem Histogramm über alle Kettenlängen/Massen des Polymerensembles.

Durch die Profile lässt sich auch erkennen, dass die Verteilungen sich mit steigendem Umsatz nicht nur zu höheren OH-Blocklängen verschieben, sondern dass diese Verteilungen auch breiter werden, was bei der Ansicht der 2D-Farbdarstellungen bereits zu vermuten war.

In den Hydrolysegradverteilungen, gezeigt in Abbildung 51, kann eine lineare Beziehung der logarithmierten Molmassen mit den Hydrolysegraden erkannt werden, welche sich mit dem Umsatz zu höheren Hydrolysegrade verschieben. Es scheint also eine Beziehung zwischen den OH-Blocklängen und dem Hydrolysegrad zu existieren.

In Abbildung 51 sind die gemittelten individuellen Hydrolysegrade bei verschiedenen Umsätzen gegen die logarithmierte Masse gezeigt. Neben der bereits erwähnten linearen Beziehung ist die starke Streuung der Werte unterhalb einer Molmasse von etwa 3000 g mol^{-1} ($\log M = 3.5$) auffällig. Der Grund für die starke Streuung ist die Auftragung gegen die Masse, da durch den Massenunterschied in den Monomergattungen Massenwerte gezeigt werden, die nur z. B. mit einem Hydrolysegrad von 0% erreicht werden können. Daher wurden in die Abbildung die geglätteten Mittelwerte eingezeichnet. Die Mittelwerte wurden anhand der nach Häufigkeit gewichteten Werte erstellt. Durch die geglätteten Graphen ist die Tendenz kleiner Moleküle zu höheren *HGen* zu erkennen.

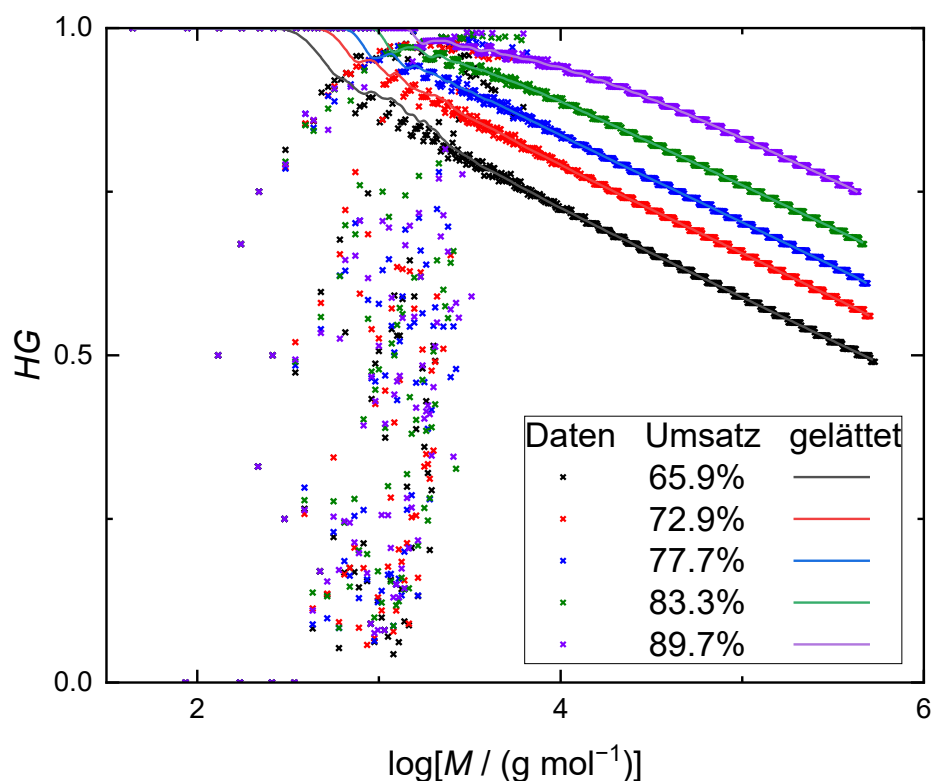


Abbildung 51: Entwicklung der individuellen massenbezogenen HGe mit dem Umsatz. Die Glättungen fanden anhand der häufigkeitsgewichteten Mittelwerte statt. Die Form der Graphen ist nahezu linear.

In Abbildung 52 ist ein 2D-Farbdigramm der Hydrolysegradverteilungen bei dem Umsatz von 65.9% gezeigt. In den Reihen sind, ähnlich wie bei Abbildung 50, die Histogramme der HGe durch einen Farbcode dargestellt, deren Daten zur Erstellung anhand der vorgegebenen logarithmierten Molmassen gefiltert wurden. Durch den Farbcode ist zu erkennen, dass neben der schmalen Verteilung auch andere Hydrolysegrade in der Molmassenbereichen existieren. Schmale Verteilungen können durch die Höhe des „Gebirgskamms“ (grün bis rot = hoch) im Vergleich zu den vertikalen blauen Flächen abgeschätzt werden. Der Grund dafür sind ebenso die Massenunterschiede der Monomerarten. Jedoch ist es durch die strengen Regeln ohne Zufallsauswahlen bei den Berechnungen der Sollhydrolysegrade unerwartet, dass andere Werte durch das System wiedergegeben werden. Der Grund dafür, dass die Werte dennoch existieren, ist der Vorgang bei der Auftrennung der HYC, bei dem die abgetrennte Kette erst nach dem aktuellen Hydrolyseschritt dem Arbeitsvektor zugefügt wird. In der Realität sollte dieses Verhalten ähnlich sein, da davon auszugehen ist, dass es nach der Aufspaltung von Polymeren

eine gewisse Zeit dauert, bis sich die Ketten voneinander entfernt haben und durch das System gleich der restlichen Ketten beschrieben werden können. Dieses Verhalten regelbasiert zu beschreiben ist allerdings zurzeit noch nicht möglich.

Die Darstellung kann mit einer topografischen Landkarte verglichen werden. Deutlich zu erkennen ist ein „Gebirgskamm“, der sich im oberen rechten Quadranten befindet. Zu Beginn ($\log M \approx 3.5$; $HG \approx 80\%$) zeigt der Farbcode (hellblau) eine Häufigkeit im unteren Bereich. Bei einer logarithmischen Molmasse von etwa 4.5 bis 4.8 und eine HG von etwa 65% ist ein Maximum zu erkennen (rot). Daraus wird geschlossen, dass die Verteilungen mit steigender Masse schmaler werden.

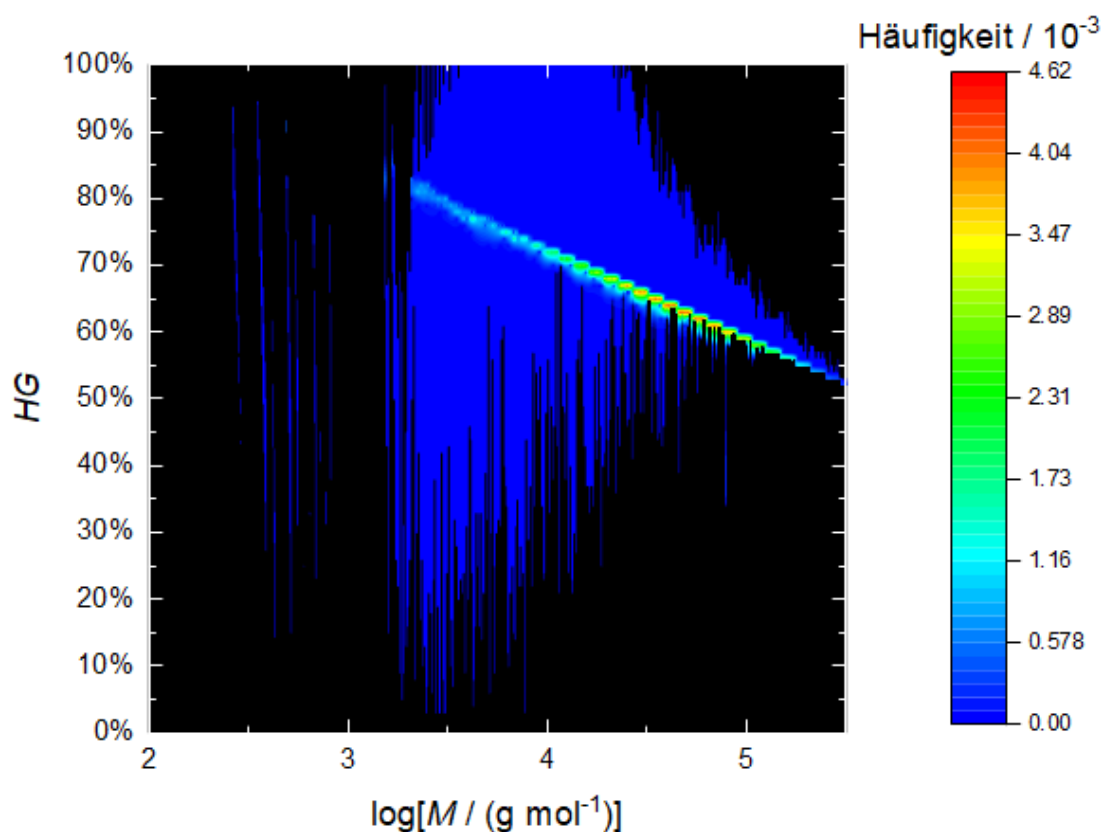


Abbildung 52: 2D-Farbdiagramm der Hydrolysegradverteilung bei dem Umsatz von 65.9%. Die Verteilungen innerhalb der Molmassenbereiche werden mit der Molmasse schmaler, was durch die schmalere vertikalen blauen Flächen abgeschätzt werden kann.

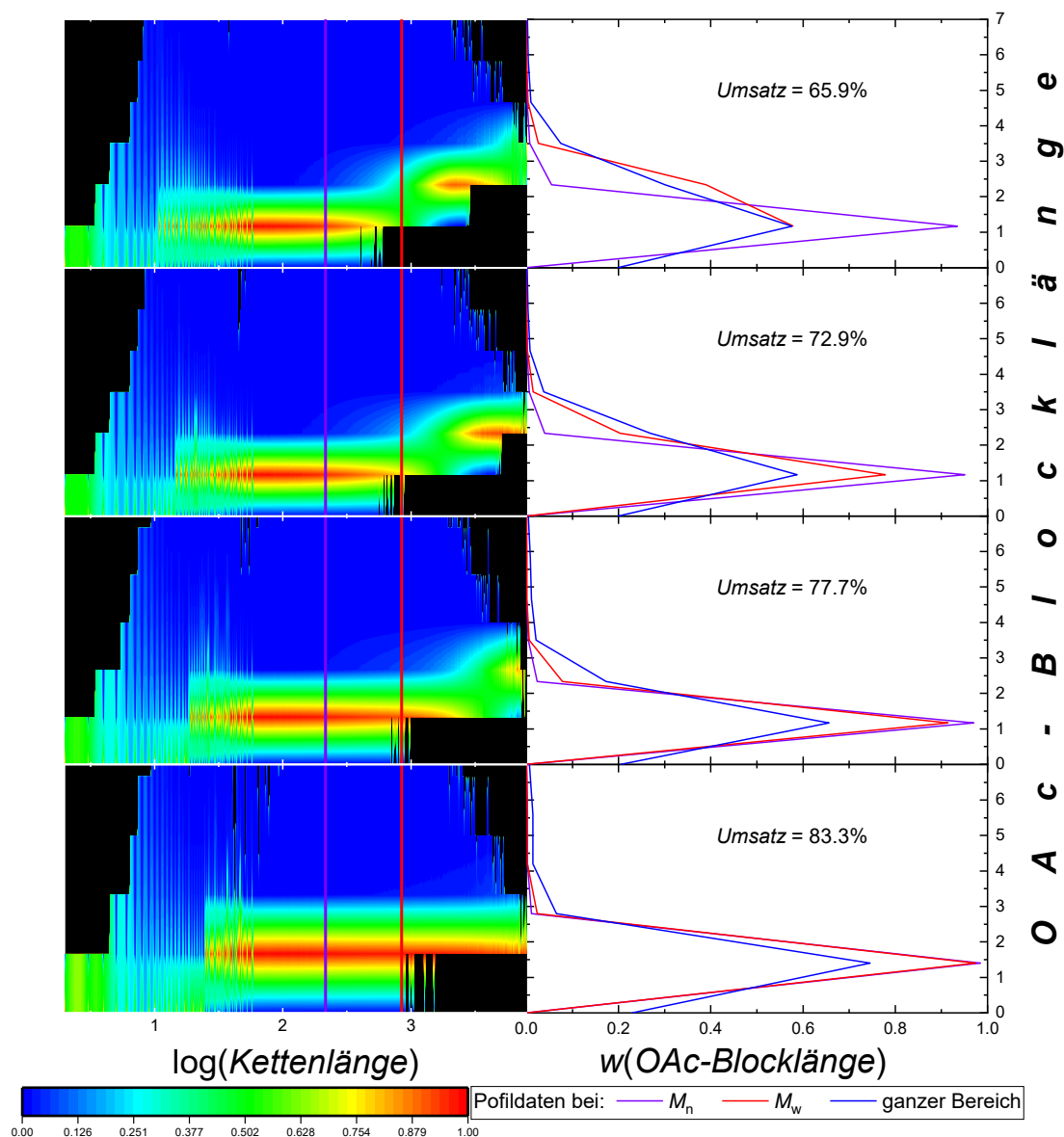


Abbildung 53: Profildarstellungen der OAc-Blocklängen bei verschiedenen Umsätzen. In allen Bereichen werden die Profillinien mit dem Anstieg des Umsatzes schmaler. Ein hochdefinierter „Gebirgskamm“ breitet sich zu großen Kettenlängen aus.

Abbildung 53 zeigt die OAc-Blocklängenverteilungen analog zu der OH-Blocklängenverteilungen in Abbildung 50. Das Verhalten bei den OAc-Blocklängen ist umgekehrt zu dem Verhalten der OH-Blocklängen. Hier ist ebenso ein „Gebirgskamm“ zu erkennen, allerdings unterhalb des massengewichteten Mittelwerts. Dieser „Kamm“ folgt bei einem Umsatz von 65.9% einem Bogen, der mit steigender Kettenlänge größere Blocklängen beschreibt. Mit höherem Umsatz begradigt sich der Bogen, sodass er bei einem Umsatz von 83.3% komplett verschwunden ist und durch eine gleichbleibende Blocklänge von etwa 1.5 ersetzt wurde. Erstaunlich ist, dass über den weiten Reaktionsverlauf die mittleren OAc-

Blocklängen ungeachtet der Polymerlängen nahezu gleich ist. Das bedeutet, dass zu Beginn der Reaktion die OAc-Blockteilung und mit fortschreitendem Reaktionsverlauf die OH-Blockerweiterung gleichmäßig verlaufen.

Allerdings können die Betrachtung der Abbildungen 44 und 47 auch Rückschlüsse auf die Orte der stattfindenden Verseifungsreaktionen gezogen werden. Bei den gezeigten Umsätzen ist eine OAc-Blockteilung sehr unwahrscheinlich, da davon auszugehen ist, dass nur noch sehr wenige OAc-Blöcke mit einer Länge größer als 2 existieren. Daher wird der Anteil des Reaktionsortes – innerhalb eines OAc-Blocks – für die Ermittlung der Reaktionsorte auf 0 angenähert. Somit finden in der Näherung (bei den gezeigten Umsätzen) nur noch Reaktionen in Nachbarschaft eines OH-Substituenten statt. Daher werden nun die Längen der OAc-Blöcke betrachtet, an denen die Reaktion stattfindet. Dabei treten zwei Fälle auf:

- 1) OH-Blockerweiterung: Ein Acetatsubstituent eines OAc-Blocks einer Länge größer als 1 wird verseift
- 2) OH-Blockkombination: Ein einzelner Acetatsubstituent zwischen zwei OH-Blöcken (OAc-Blocklänge = 1) wird verseift.

Beide Fälle wurden in der bisherigen Arbeit unter dem Namen OH-Blockerweiterung zusammengefasst, werden aber im Folgenden klar differenziert. Die Folge einer OH-Blockerweiterung ist eine leichte Erhöhung der durchschnittlichen OH-Blocklänge und eine leichte Verringerung der durchschnittlichen OAc-Blocklänge. Eine OH-Blockkombination, aber führt zu einer stärkeren Erhöhung der durchschnittlichen OH-Blocklänge und zu einer leichten Erhöhung der durchschnittlichen OAc-Blocklänge. Im Gegensatz zur OH-Blockerweiterung, bei dem ein OH-Block um genau eine „OH-Einheit“ verlängert wird, wird bei der OH-Blockkombination die Länge eines Blocks mehr als verdoppelt. Der Effekt der stärkeren Längenerhöhung wird bei der Berechnung des Durchschnitts durch den Verlust eines Blocks deutlich. Die durchschnittlichen Blocklängen (OH und OAc) können durch die Summe der betrachteten Monomereinheiten geteilt durch die Summe der jeweiligen Blöcke berechnet werden. Der Effekt der stärkeren Verlängerung ergibt sich also durch die Verringerung des Teilers bei einer Division, da zum Beispiel $\frac{1}{2}$ größer ist als $\frac{1}{3}$. Derselbe Effekt wirkt aber auch auf die OAc-Blöcke, woraus folgt, dass trotz der Verringerung der OAc-Gruppenanzahl die durchschnittliche OAc-Blocklänge bei einer OH-Blockkombination ansteigt, anstatt wie bei der Blockerweiterung zu sinken.

Bei Abbildung 54 ist mit der Steigerung des Umsatzes zu erkennen, dass die OAc-Blocklängen oberhalb einer Kettenlänge von 300 sinken und unterhalb dieser Kettenlänge in einem ähnlichen

Blocklängenbereich bleiben. Daraus kann abgeleitet werden, dass der Anteil der OH-Blockkombination oberhalb der Kettenlänge 300 so gering ist, dass die OAc-Blocklänge noch sinkt, unterhalb der Kettenlänge 300 jedoch nahe einem Grenzwert ist, bei dem eine „konstante“ OAc-Blocklänge gewährleistet ist. Dieser Grenzwert ist durch die Gleichung (40) definiert:

$$\text{Übergang}_{\text{kurz-lang}} = l_{\text{OAc}}^{-1} \quad (40)$$

Die Grundlage dieser Gleichung (40) ist die Überlegung, dass der Durchschnitt der OAc-Länge nur gegeben sein kann, wenn ein kompletter OAc-Block umgewandelt wird, wobei nur die letzte Reaktion dabei der OH-Blockkombination, die anderen aber der OH-Blockerweiterung entsprechen.

In Abbildung 50 kann bei über den Reaktionsfortschritt erkannt werden, dass ab dem Umsatz von 83.3% (vergleiche Umsatz = 87.9%) die Zunahme der OH-Blocklänge deutlich höher ist als bei den Umsätzen davor. Daraus ist zu schließen, dass der Anteil der OH-Blockkombination ab einem Umsatz von 83.3% deutlich höher ist als bei geringerem Umsatz. Jedoch ist davon auszugehen, dass der durch Gleichung (40) beschriebene Grenzwert nicht stark überschritten wird, was durch den relativ gleichbleibenden „Gebirgskamm“ in Abbildung 53 angedeutet wird.

Der Anteil der OH-Blockkombinationen kann durch Gleichung (41) berechnet werden:

$$\text{Anteil}_{\text{OH-Blockkombination}} = \frac{N_{\text{OH-Block},0} - N_{\text{OH-Block},1}}{(HG_1 - HG_0) \cdot \text{Kettenlänge}} \quad (41)$$

Dabei wird die Differenz der Anzahl der OH-Blöcke des aktuellen Umsatzes (z. B. 65.9%), $N_{\text{OH-Block},0}$, zu der Anzahl des nächsten Umsatzes (z. B. 73.9%), $N_{\text{OH-Block},1}$, gebildet. Diese Differenz wird dann auf die Gesamtzahl der Verseifungsreaktionen innerhalb des Reaktionszeitraums bezogen. Diese ist erreichbar durch die Multiplikation der Differenz der individuellen HGe (HG_0 = aktuell; HG_1 = nächster) mit der Kettenlänge.

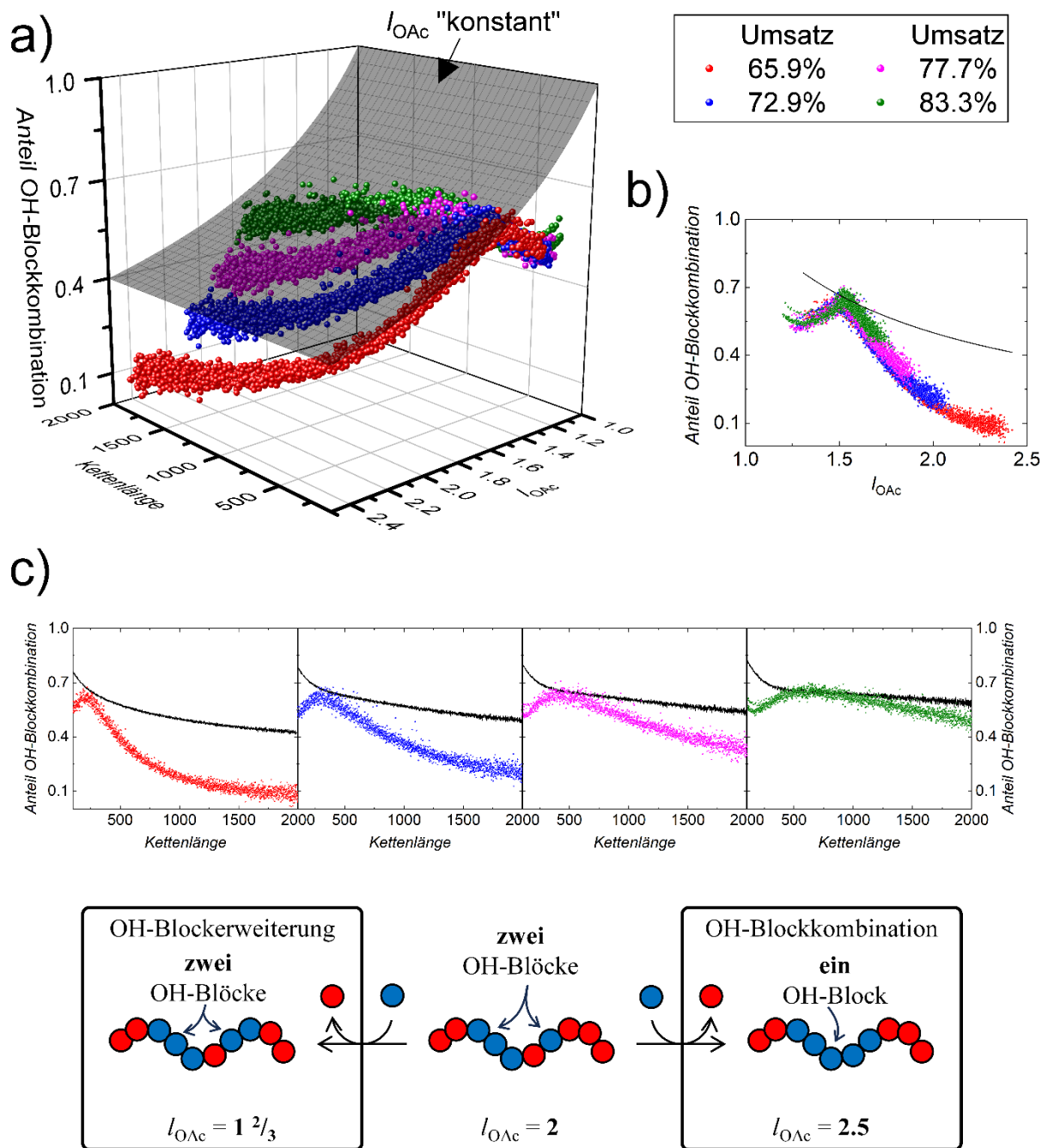


Abbildung 54: Anteile der OH-Blockkombination bei verschiedenen Umsätzen: a) Als Funktion der Kettenlänge und der OAc-Blocklänge, aufgetragen in einem 3D-Diagramm, b) als Funktion der OAc-Blocklängen und c) als Funktion der Kettenlängen. Die Datenpunkte, die mittels Gleichung (41) bestimmt wurden sind als farbige Kugeln dargestellt. Der Übergang der OAc-Blockverkürzung zu der -verlängerung (Gleichung 39) wird in Teilabbildung a) als halbtransparente Fläche und in b) und c) als schwarzer Graph dargestellt.

Die Auftragungen der durch die Gleichungen (40) und (41) erhaltenen Werte gegen die OAc-Blocklängen und gegen die Kettenlängen sind in Abbildung 54 dargestellt. Die Teilabbildung

a) zeigt ein 3D-Diagramm, bei der die Abhängigkeit der bestimmten Werte zu der Kettenlänge und zu der OAc-Blocklänge gezeigt ist. Die dargestellten Kugeln repräsentieren die durch Gleichung (41) erhaltenen Anteile der OH-Blockkombinationen und die halbtransparente schwarze Fläche verläuft auf den Grenzwerten, die durch Gleichung (40) erhalten werden. Es ist zu erkennen, dass einige Punkte des Umsatzes von 83.3% oberhalb der schwarzen Fläche liegen, während der Großteil aller Punkte unterhalb der Fläche ist. Die Position der berechneten Punkte ist sehr wichtig, da unterhalb der halbtransparenten Fläche eine Verkürzung der durchschnittlichen OAc-Blöcke und oberhalb eine Verlängerung eintritt.

Der Grenzwerte, die in Teilabbildung a) als Fläche dargestellt sind, sind in den Teilabbildungen b) und c) als schwarze Graphen gezeichnet. In der Teilabbildung b) ist die Abhängigkeit der Anteile von der OAc-Blocklänge gezeigt. Bei allen gezeigten Umsätzen ist der Datenverlauf ähnlich: mit steigender OAc-Blocklänge steigen die Anteile bis zu einem Maximum an und fallen im Anschluss exponentiell ab. In Teilabbildung c) sind die Anteile in Abhängigkeit zu der Kettenlänge aufgetragen. Evident ist, dass mit steigendem Umsatz der Anteil der Blockkombinationen stetig ansteigt. Gut zu erkennen ist, dass bei dem Umsatz von 83.3% über den gesamten Kettenlängenbereich die Anteile sehr nahe des Grenzwertes für die "konstanten" OAc-Blocklängen sind und diesen Grenzwert im kurzkettigen Bereich auch überschreiten. Werden die OH-Blockkombinationsanteile nun noch einmal mit der OH-Blocklängenzunahme (Abbildung 50) verglichen, kann die aufgestellte Prognose, dass eine starke Blocklängenzunahme die Folge eines erhöhten OH-Blockkombinationsanteil ist, bestätigt werden. Ebenso kann bestätigt werden, dass der OH-Blockkombinationsanteil unterhalb der Kettenlänge 300 über den gesamte gezeigte Reaktionszeitraum sehr nahe des Grenzwertes für den Übergang der OAc-Blocklängenverkürzung zur -verlängerung liegt.

II|6 Fazit

In dieser Arbeit konnte ein kinetisches Modell für die Polymerisation von Vinylacetat auf Grundlage von Literaturdaten erstellt werden. Zur Verifizierung des Modells standen sechs Experimente zur Verfügung, die unter industriell relevanten Bedingungen designt wurden. Eine Herausforderung bestand in den hohen Feststoffgehalten, die bei den Polymerisationen entstanden sind. Dadurch dass die Terminierungsreaktion diffusionskontrolliert ist, ist die Reaktion kettenlängen- und feststoffabhängig. Das Verhalten wurde in dem kinetischen Modell durch ein im Rahmen der Arbeit entwickelten Terminierungsmodell simuliert, welches bis zu einem Feststoffanteil von ca. 80% validiert wurde. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Experimentaldaten hat gezeigt, dass das kinetische Modell die Realität sehr gut in Bezug auf die Molmassenverteilungen, den Feststoffgehalten und den Restmonomergehalten darstellen kann. Darüber hinaus sind die Reaktionsbedingungen der Vergleichsexperimente breit aufgestellt, sodass durch die Übereinstimmung mit allen gegebenen Reaktionsbedingungen gezeigt wurde, dass das entwickelte Modell äußerst robust ist.

Die virtuellen Polymermoleküle, die bei den Polymerisationssimulationen entstanden sind, wurden einem Verseifungsprogramm zugeführt und in Bezug auf die Mikrostruktur analysiert. Dieses Programm wurde speziell für diesen Zweck in dieser Arbeit entwickelt. Dabei konnte herausgefunden werden, dass die Verseifungsreaktion durch die literaturbekannten Nachbarschaftseffekte nicht vollständig erklärt werden kann. Durch HPLC-Analysen konnten Hydrolysegradverteilungen erstellt werden, die mit den Daten aus einer Simulation auf Basis von Nachbarschaftseffekten unzureichend, mit Simulationen auf Basis der Diffusion diese aber gut beschrieben werden konnten.

Die Diffusionsmodelle für die Verseifung beruhen auf einfachen Annahmen, die durch die Randbedingungen für die FICK'schen Gesetze gegeben werden. Bei den Modellen werden die Polymermoleküle als kugelförmige (oder kugelähnliche) Partikel beschrieben, die über den gesamten Reaktionszeitraum von einer Hülle aus Reaktanden umgeben sind. Bei den Verseifungsreaktionen wurde die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen. Durch die Verwendung einer bekannten Lösung der FICK'schen Gesetze auf Grundlage einer Gaußverteilung konnte die kugelförmige Ausbreitung durch die Diffusion innerhalb der kugelförmigen Polymerpartikel vollständig analytisch gelöst werden, wodurch der Reaktionsverlauf gut simuliert werden konnte, wobei jedoch der Einsatz eines Diffusionskoeffizienten vorerst umgangen wurde. Durch Erweiterungen des Modells mit einem

Modell-Diffusionskoeffizienten, der die Diffusion der Abbauprodukte mitberücksichtigt, stimmen die simulierten und die experimentellen Umsatz-Zeitkurven gut überein. Durch zwei weitere, aber unterschiedliche, Modellerweiterungen konnten die Hydrolysegradverteilungen, die auch durch das Grundmodell bereits sehr gut beschrieben sind, zu einer nahezu idealen Übereinstimmung mit den Experimentaldaten gebracht werden.

Wenn die Diffusion von Reaktanden in das Polymerinnere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dann ist erwartbar, dass auch ein geometrischer Effekt bei der OH-Blockbildung auftritt. Dieser Effekt wurde ebenso durch die statistische Lösung der FICK'schen Gesetze modelliert. Durch diesen Effekt konnten die Blocklängen, die der Literatur entnommen sind, sehr gut dargestellt werden, ohne dass Nachbarschaftseffekte berücksichtigt wurden.

Das Verseifungsmodell auf Grundlage der Diffusion wurde zusätzlich durch Molmassenverteilungen nach einer Verseifung und nach einer anschließenden Reacetylierung verifiziert. Die guten Übereinstimmungen nach der Reacetylierung zeigen ebenso, dass die Dichte der hydrolysierbaren Verzweigungsstellen in der richtigen Größenordnung liegen. Dadurch konnte bestätigt werden, dass die (drei) kinetischen Koeffizienten, die für die Ausbildung einer solchen Verzweigungsstelle verantwortlich sind, sehr gut sind. Da die Molmassenverteilungen zum Ende der Polymerisationsreaktionen nur wenig zu breit sind, konnte geschlossen werden, dass ebenso die Verzweigungsdichten der PER in der richtigen Größenordnung sind, was bedeutet, dass auch der kinetische Koeffizient des Transfers sehr gut ist. Somit kann die Herstellung von pVA jedes Hydrolysegrades vollständig mit allen wichtigen mikrostrukturellen Daten simuliert werden.

Literatur

- (1) Amann, M.; Minge, O. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. In *Synthetic Biodegradable Polymers*; Rieger, B., Künkel, A., Coates, G. W., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T. A., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2012; pp 137–172. DOI: 10.1007/12_2011_153.
- (2) Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Probing the reaction kinetics of vinyl acetate free radical polymerization via living free radical polymerization (MADIX). *Polymer* **2006**, 47 (4), 999–1010. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.12.054.
- (3) Haehnel, W.; Herrmann, W. O. Verfahren zur Darstellung von polymeren Vinylalkohol. DEC35160D.
- (4) Niu, L.; Xia, Z. Comparison of the different emulsion polymerization routes between acrylic and vinyl acetate monomers using poly(vinyl alcohol) as the sole stabilizer. *Colloid Polym Sci* **2012**, 290 (8), 699–707. DOI: 10.1007/s00396-011-2579-5.
- (5) Radosinski, L.; Labus, K. Molecular modeling studies of structural properties of polyvinyl alcohol: a comparative study using INTERFACE force field. *Journal of molecular modeling* **2017**, 23 (11), 305. DOI: 10.1007/s00894-017-3472-z. Published Online: Oct. 5, 2017.
- (6) Saldívar-Guerra, E. Numerical Techniques for the Solution of the Molecular Weight Distribution in Polymerization Mechanisms, State of the Art. *Macromol. React. Eng.* **2020**, 14 (4), 2000010. DOI: 10.1002/mren.202000010.
- (7) Tabash, R. Y.; Teymour, F. A.; Debling, J. A. Modeling Linear Free Radical Copolymerization by Digital Encoding. *Macromolecules* **2006**, 39 (2), 829–843. DOI: 10.1021/ma051417y.
- (8) Hernández-Ortiz, J. C.; van Steenberge, P. H. M.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; D'hooge, D. R.; Duchateau, J. N. E.; Remerie, K.; Toloza, C.; Vaz, A. L.; Schreurs, F. Modeling the reaction event history and microstructure of individual macrospecies in postpolymerization modification. *AIChE J* **2017**, 63 (11), 4944–4961. DOI: 10.1002/aic.15842.
- (9) Peikert, P.; Pflug, K. M.; Busch, M. Modeling of High-Pressure Ethene Homo- and Copolymerization. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, 91 (5), 673–677. DOI: 10.1002/cite.201800206.

- (10) Zentel, K. M.; Degenkolb, J.; Busch, M. Using a Multiscale Modeling Approach to Correlate Reaction Conditions with Polymer Microstructure and Rheology. *Macromol. Theory Simul.* **2021**, *30* (1), 2000047. DOI: 10.1002/mats.202000047.
- (11) Arraez, F. J.; Xu, X.; van Steenberge, P. H. M.; Jerca, V.-V.; Hoogenboom, R.; D'hooge, D. R. Macropropagation Rate Coefficients and Branching Levels in Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Ethyl-2-oxazoline through Prediction of Size Exclusion Chromatography Data. *Macromolecules* **2019**, *52* (11), 4067–4078. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00544.
- (12) Mohammadi, Y.; Saeb, M. R.; Penlidis, A.; Jabbari, E.; Zinck, P.; Stadler, F. J.; Matyjaszewski, K. Intelligent Monte Carlo: A New Paradigm for Inverse Polymerization Engineering. *Macromol. Theory Simul.* **2018**, *27* (3), 1700106. DOI: 10.1002/mats.201700106.
- (13) Monyatsi, O.; Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A. Effect of Head-To-Head Addition on Vinyl Acetate Propagation Kinetics in Radical Polymerization. *Macromolecules* **2014**, *47* (23), 8145–8153. DOI: 10.1021/ma5021566.
- (14) Simon, L. C.; Soares, J. B. P. Polyethylene Made with Combinations of Single-Site-Type Catalysts: Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branch Formation. *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11* (2), 222–232. DOI: 10.1002/1521-3919(20020201)11:2<222:AID-MATS222>3.0.CO;2-M.
- (15) Beuermann, S.; Buback, M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27* (2), 191–254. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00049-1.
- (16) Kattner, H.; Buback, M. Chain-Length-Dependent Termination of Vinyl Acetate and Vinyl Pivalate Bulk Homopolymerizations Studied by SP-PLP-EPR. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (12), 1180–1191. DOI: 10.1002/macp.201400095.
- (17) Kattner, H.; Buback, M. Chain-Length-Dependent Termination of Styrene Bulk Polymerization up to High Degrees of Monomer Conversion. *Macromolecules* **2017**, *50* (14), 5308–5314. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00745.
- (18) Devlaminck, D. J. G.; van Steenberge, P. H. M.; Keer, L. de; Reyniers, M.-F.; D'hooge, D. R. A detailed mechanistic study of bulk MADIX of styrene and its chain extension. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (45), 6948–6963. DOI: 10.1039/C7PY00961E.
- (19) D'hooge, D. R. In Silico Tracking of Individual Species Accelerating Progress in Macromolecular Engineering and Design. *Macromolecular rapid communications* **2018**, *39* (14), e1800057. DOI: 10.1002/marc.201800057. Published Online: Apr. 14, 2018.

- (20) Brandl, F.; Drache, M.; Beuermann, S. Kinetic Monte Carlo Simulation Based Detailed Understanding of the Transfer Processes in Semi-Batch Iodine Transfer Emulsion Polymerizations of Vinylidene Fluoride. *Polymers* **2018**, *10* (9). DOI: 10.3390/polym10091008. Published Online: Sep. 10, 2018.
- (21) Drache, M.; Drache, G. Simulating Controlled Radical Polymerizations with mcPolymer—A Monte Carlo Approach. *Polymers* **2012**, *4* (3), 1416–1442. DOI: 10.3390/polym4031416.
- (22) Drache, M.; Hosemann, B.; Laba, T.; Beuermann, S. Modeling of Branching Distributions in Butyl Acrylate Polymerization Applying Monte Carlo Methods. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, *24* (4), 301–310. DOI: 10.1002/mats.201400081.
- (23) Iedema, P. D.; Hoefsloot, H. C. J. Conditional Monte Carlo Sampling To Find Branching Architectures of Polymers from Radical Polymerizations with Transfer to Polymer. *Macromolecules* **2006**, *39* (8), 3081–3088. DOI: 10.1021/ma052535o.
- (24) Meimaroglou, D.; Kiparissides, C. A Novel Stochastic Approach for the Prediction of the Exact Topological Characteristics and Rheological Properties of Highly-Branched Polymer Chains. *Macromolecules* **2010**, *43* (13), 5820–5832. DOI: 10.1021/ma1005233.
- (25) Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. A. S.; Charmot, D.; Asua, J. M. A Decrease in Effective Acrylate Propagation Rate Constants Caused by Intramolecular Chain Transfer. *Macromolecules* **2000**, *33* (1), 4–7. DOI: 10.1021/ma991205z.
- (26) Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. A. S.; Charmot, D.; Asua, J. M. Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n -Butyl Acrylate. Kinetics and Structural Properties. *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5041–5047. DOI: 10.1021/ma992053a.
- (27) Smit, K. de; Marien, Y. W.; van Geem, K. M.; van Steenberge, P. H. M.; D'hooze, D. R. Connecting polymer synthesis and chemical recycling on a chain-by-chain basis: a unified matrix-based kinetic Monte Carlo strategy. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5* (10), 1909–1928. DOI: 10.1039/d0re00266f.
- (28) van Steenberge, P. H. M.; D'hooze, D. R.; Wang, Y.; Zhong, M.; Reyniers, M.-F.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K.; Marin, G. B. Linear Gradient Quality of ATRP Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (21), 8519–8531. DOI: 10.1021/ma3017597.
- (29) Wang, H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, *33* (1), 41–67. DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.009.
- (30) Wang, L.; Broadbelt, L. J. Explicit Sequence of Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Synthesized by Forced Gradient Copolymerization with Nitroxide-Mediated

- Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (20), 7961–7968. DOI: 10.1021/ma901298h.
- (31) van Steenberge, P. H. M.; Vandenberghe, J.; Reyniers, M.-F.; Junkers, T.; D'hooge, D. R.; Marin, G. B. Kinetic Monte Carlo Generation of Complete Electron Spray Ionization Mass Spectra for Acrylate Macromonomer Synthesis. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2625–2636. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00333.
- (32) Wang, L.; Broadbelt, L. J. Tracking Explicit Chain Sequence in Kinetic Monte Carlo Simulations. *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20* (1), 54–64. DOI: 10.1002/mats.201000041.
- (33) Rybel, N. de; van Steenberge, P. H. M.; Reyniers, M.-F.; Barner-Kowollik, C.; D'hooge, D. R.; Marin, G. B. An Update on the Pivotal Role of Kinetic Modeling for the Mechanistic Understanding and Design of Bulk and Solution RAFT Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **2017**, *26* (1), 1600048. DOI: 10.1002/mats.201600048.
- (34) Tobita, H. Random sampling technique to predict the molecular weight distribution in nonlinear polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **1996** (5), 1167–1194. DOI: 10.1002/mats.1996.040050610.
- (35) Gillespie, D. T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics* **1976**, *22* (4), 403–434. DOI: 10.1016/0021-9991(76)90041-3.
- (36) Gillespie, D. T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (25), 2340–2361. DOI: 10.1021/j100540a008.
- (37) Brandão, A. L. T.; Soares, J. B. P.; Pinto, J. C.; Alberton, A. L. When Polymer Reaction Engineers Play Dice: Applications of Monte Carlo Models in PRE. *Macromol. React. Eng.* **2015**, *9* (3), 141–185. DOI: 10.1002/mren.201500020.
- (38) Chatterjee, A.; Vlachos, D. G. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods. *J Computer-Aided Mater Des* **2007**, *14* (2), 253–308. DOI: 10.1007/s10820-006-9042-9.
- (39) Gao, H.; Oakley, L. H.; Konstantinov, I. A.; Arturo, S. G.; Broadbelt, L. J. Acceleration of Kinetic Monte Carlo Method for the Simulation of Free Radical Copolymerization through Scaling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (48), 11975–11985. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03198.
- (40) Cuppen, H. M.; Karssemeijer, L. J.; Lamberts, T. The kinetic Monte Carlo method as a way to solve the master equation for interstellar grain chemistry. *Chemical reviews* **2013**, *113* (12), 8840–8871. DOI: 10.1021/cr400234a. Published Online: Nov. 4, 2013.

- (41) Kimaev, G.; Chaffart, D.; Ricardez-Sandoval, L. A. Multilevel Monte Carlo applied for uncertainty quantification in stochastic multiscale systems. *AIChE J* **2020**, *66* (8). DOI: 10.1002/aic.16262.
- (42) Trigilio, A. D.; Marien, Y. W.; van Steenberge, P. H. M.; D'hooge, D. R. Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (41), 18357–18386. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03888.
- (43) Tripathi, A. K.; Tsavalas, J. G.; Sundberg, D. C. Monte Carlo Simulations of Free Radical Polymerizations with Divinyl Cross-Linker: Pre- and Postgel Simulations of Reaction Kinetics and Molecular Structure. *Macromolecules* **2015**, *48* (1), 184–197. DOI: 10.1021/ma502085x.
- (44) Drache, M.; Brandl, K.; Reinhardt, R.; Beuermann, S. Ab initio kinetic Monte Carlo simulation of seeded emulsion polymerizations of styrene. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2018**, *20* (16), 10796–10805. DOI: 10.1039/c7cp07768h.
- (45) Tripathi, A. K.; Tsavalas, J. G. Ghost-Mirror Approach for Accurate and Efficient Kinetic Monte Carlo Simulation of Seeded Emulsion Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **2020**, 2000033. DOI: 10.1002/mats.202000033.
- (46) Tobita, H. Monte carlo simulation of emulsion polymerization — linear, branched, and crosslinked polymers. *Acta Polym.* **1995**, *46* (3), 185–203. DOI: 10.1002/actp.1995.010460301.
- (47) Feuerpfeil, A.; Drache, M.; Jantke, L.-A.; Melchin, T.; Rodríguez-Fernández, J.; Beuermann, S. Modeling Semi-Batch Vinyl Acetate Polymerization Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (50), 18256–18267. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c03114.
- (48) Johnston-Hall, G.; Monteiro, M. J. Bimolecular radical termination: New perspectives and insights. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46* (10), 3155–3173. DOI: 10.1002/pola.22684.
- (49) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Gleixner, G. The laser flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free radical polymerization, 1. Outline of method and first results. *Makromol. Chem.* **1985**, *186* (12), 2569–2580. DOI: 10.1002/macp.1985.021861218.
- (50) Graessley, W. W.; Mittelhauser, H. M. Intrinsic viscosity of polydisperse branched polymers. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1967**, *5* (3), 431–454. DOI: 10.1002/pol.1967.160050304.

- (51) Graessley, W. W.; Hartung, R. D.; Uy, W. C. Studies of branching in polyvinyl acetate. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1969**, *7* (11), 1919–1935. DOI: 10.1002/pol.1969.160071107.
- (52) Nozakura, S.-I.; Morishima, Y.; Murahashi, S. Long branching in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol). III. Kinetic study of the branching reaction in the radical polymerization of vinyl acetate. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1972**, *10* (10), 2853–2866. DOI: 10.1002/pol.1972.170101004.
- (53) Schulz, V. G. V.; Roberts-Nowakowska, L. Über die Temperaturabhängigkeit einiger Übertragungskonstanten der radikalischen Polymerisation von Vinylacetat. Über die Verzweigung des Polyvinylacetats, IV. *Makromol. Chem.* **1964**, *80* (1), 36–43. DOI: 10.1002/macp.1964.020800104.
- (54) Wheeler, O. L.; Lavin, E.; Crozier, R. N. Branching mechanisms in the polymerization of vinyl acetate. *J. Polym. Sci.* **1952**, *9* (2), 157–169. DOI: 10.1002/pol.1952.120090204.
- (55) Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. Critically Evaluated Termination Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 1. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (18), 2570–2582. DOI: 10.1002/macp.200290041.
- (56) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T.; Hill, D. J. T.; Moad, G.; O'Driscoll, K. F.; Shen, J.; Winnik, M. A. Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. II. Outstanding dilemmas and recommendations. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30* (5), 851–863. DOI: 10.1002/pola.1992.080300516.
- (57) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Heuts, J. P. Termination in Dilute-Solution Free-Radical Polymerization: A Composite Model. *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12* (5), 299–314. DOI: 10.1002/mats.200390029.
- (58) Bear, J. Some experiments in dispersion. *J. Geophys. Res.* **1961**, *66* (8), 2455–2467. DOI: 10.1029/JZ066i008p02455.
- (59) Gericke, K.-H. *Diffusion: Das 2. Ficksche Gesetz*. http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_0/Diffusion_2.htm (accessed 2023-03-21).
- (60) Durner, B.; Ehmann, T.; Matysik, F.-M. High-resolution polymer high performance liquid chromatography: Application of a saw tooth gradient for the separation of various polymers. *Journal of chromatography. A* **2019**, *1587*, 88–100. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.075. Published Online: Nov. 29, 2018.
- (61) Desmet, G. B.; Marien, Y. W.; van Steenberge, P. H. M.; D'hooge, D. R.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. Ab initio based kinetic Monte Carlo analysis to unravel the propagation

- kinetics in vinyl acetate pulsed laser polymerization. *Polym. Chem.* **2017**, 8 (46), 7143–7150. DOI: 10.1039/c7py01008g.
- (62) Marien, Y. W. Kinetic Monte Carlo modeling of multimodal distributions in pulsed laser and miniemulsion polymerization. PhD Thesis, Ghent University, Ghent, 2019. <http://hdl.handle.net/1854/LU-8627480>.
- (63) Kalfas, G.; Yuan, H.; Ray, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 2. Experiments in batch reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32 (9), 1831–1838. DOI: 10.1021/ie00021a006.
- (64) Taylor, T. W.; Reichert, K. H. The influence of reactor type and operating conditions on the molecular weight distribution in vinyl acetate polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30 (1), 227–250. DOI: 10.1002/app.1985.070300119.
- (65) Baade, W.; Moritz, H. U.; Reichert, K. H. Kinetics of high conversion polymerization of vinyl acetate. Effects of mixing and reactor type on polymer properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27 (6), 2249–2267. DOI: 10.1002/app.1982.070270634.
- (66) Iedema, P. D.; Grcev, S.; Hoefsloot, H. C. J. Molecular Weight Distribution Modeling of Radical Polymerization in a CSTR with Long Chain Branching through Transfer to Polymer and Terminal Double Bond (TDB) Propagation. *Macromolecules* **2003**, 36 (2), 458–476. DOI: 10.1021/ma020900v.
- (67) Barner-Kowollik, C.; Beuermann, S.; Buback, M.; Hutchinson, R. A.; Junkers, T.; Kattner, H.; Manders, B.; Nikitin, A. N.; Russell, G. T.; van Herk, A. M. Critically Evaluated Rate Coefficients in Radical Polymerization - 8. Propagation Rate Coefficients for Vinyl Acetate in Bulk. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218 (1), 1600357. DOI: 10.1002/macp.201600357.
- (68) Clarke, J. T.; Howard, R. O.; Stockmayer, W. H. Chain Transfer in Vinyl Acetate Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1961**, 44 (1), 427–447. DOI: 10.1002/macp.1961.020440136.
- (69) Hutchinson, R. A.; Richards, J. R.; Aronson, M. T. Determination of Propagation Rate Coefficients by Pulsed-Laser Polymerization for Systems with Rapid Chain Growth: Vinyl Acetate. *Macromolecules* **1994**, 27 (16), 4530–4537. DOI: 10.1021/ma00094a016.
- (70) McKenna, T. F.; Villanueva, A. Effect of solvent on the rate constants in solution polymerization. Part II. Vinyl acetate. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, 37 (5), 589–601. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990301)37:5<589:AID-POLA8>3.0.CO;2-1.

- (71) Okaya, T.; Kikuchi, K.; Suzuki, A.; Ikeda, N. Dispersion polymerization of vinyl acetate in a mixture of ethanol and water. *Polym. Int.* **2005**, *54* (1), 143–148. DOI: 10.1002/pi.1658.
- (72) Tobita, H. A simulation model for long-chain branching in vinyl acetate polymerization: 2. Continuous polymerization in a stirred tank reactor. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32* (5), 911–919. DOI: 10.1002/polb.1994.090320514.
- (73) *tert-butyl peroxy-pivalate, 75%*. CAS RN: 927-07-1; HP 65811.18; Akzo Nobel Polymer Chemicals, UK, 2017.
- (74) Schulz, V. G. V.; Stein, D. J. Über die verzweigung des polyvinylacetats. I. Die bestimmung der übertragungskonstante des polymeren nach der methode der „ α -polymeren“. *Makromol. Chem.* **1962**, *52* (1), 1–22. DOI: 10.1002/macp.1962.020520101.
- (75) Smit, K. de; Marien, Y. W.; Edeleva, M.; van Steenberge, P. H.; D’hooge, D. R. Roadmap for Monomer Conversion and Chain Length-Dependent Termination Reactivity Algorithms in Kinetic Monte Carlo Modeling of Bulk Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (52), 22422–22439. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c04328.
- (76) Braun, W.; Rajbenbach, L.; Eirich, F. R. PEROXIDE DECOMPOSITION AND CAGE EFFECT. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (9), 1591–1595. DOI: 10.1021/j100815a006.
- (77) Lorand, J. P. Radicals and scavengers. V. Steric hindrance and cage effects in the decompositions of several tert-butyl peresters. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (9), 2867–2874. DOI: 10.1021/ja00816a033.
- (78) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (6), 1087–1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
- (79) Hastings, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika* **1970**, *57* (1), 97–109. DOI: 10.1093/biomet/57.1.97.
- (80) Hosemann, B.; Drache, M.; Beuermann, S. Advanced Kinetic Parameter Fit Applied to Radical Copolymerizations. *Macromol. Symp.* **2016**, *370* (1), 17–25. DOI: 10.1002/masy.201600095.
- (81) Hosemann, B.; Drache, M.; Beuermann, S. Experimentally Calibrated Random Walk of Branched Polymers: A Pragmatic Approach. *Macromol. Theory Simul.* **2016**, *25* (6), 508–517. DOI: 10.1002/mats.201600067.
- (82) Ashyraliyev, M.; Fomekong-Nanfack, Y.; Kaandorp, J. A.; Blom, J. G. Systems biology: parameter estimation for biochemical models. *The FEBS journal* **2009**, *276* (4), 886–902. DOI: 10.1111/j.1742-4658.2008.06844.x.

- (83) Nasresfahani, A.; Hutchinson, R. A. Modeling the Distribution of Functional Groups in Semibatch Radical Copolymerization: An Accelerated Stochastic Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (29), 9407–9419. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01943.
- (84) van Steenberge, P. H. M.; Hutchinson, R. A. Design of 2-hydroxyethyl methacrylate-functional macromonomer dispersants by semi-batch cobalt chain transfer polymerization. *AIChE J* **2019**, *65* (11). DOI: 10.1002/aic.16723.
- (85) Becker, P.; Buback, M.; Sandmann, J. Initiator efficiency of peroxides in high-pressure ethene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (14), 2113–2123. DOI: 10.1002/1521-3935(200210)203:14<2113:AID-MACP2113>3.0.CO;2-V.
- (86) Zhang, J. Untersuchung des Initiierungsmechanismus von tert-Butylperoxypivalat in radikalischen Polymerisationen durch ESI-MS und NMR-Spektroskopie. Bachelorarbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2022.
- (87) Buback, M.; Frauendorf, H.; Vana, P. Initiation of free-radical polymerization by peroxy-pivalates studied by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42* (17), 4266–4275. DOI: 10.1002/pola.20264.
- (88) Buback, M.; Hinton, C. Solvent Dependence of Diacyl Peroxide Decomposition Kinetics Under High Pressure. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1997**, *199* (2), 229–254. DOI: 10.1524/zpch.1997.199.Part_2.229.
- (89) Rybel, N. de; van Steenberge, P. H. M.; Reyniers, M.-F.; D’hooge, D. R.; Marin, G. B. Interplay of Head, Tail, and Mid-Chain Radicals in Bulk Free-Radical and Reversible Degenerative Addition Fragmentation Chain-Transfer Polymerizations of Vinyl Acetate. *Macromolecules* **2019**, *52* (12), 4555–4569. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00762.
- (90) Bristol, J. E.; Tanner, W. B. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol.
- (91) Moritani, T.; Fujiwara, Y. ¹³C- and ¹H-NMR Investigations of Sequence Distribution in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules* **1977**, *10* (3), 532–535. DOI: 10.1021/ma60057a007.
- (92) Sakurada, I. Some Fundamental Aspects of Polymer Reactions. In *La Chimie Macromoléculaire--4 / Macromolecular Chemistry--4: Conférences plénières et principales présentées au Symposium International de Chimie Macromoléculaire à Bruxelles--Louvain, Belgique 12-16 juin 1967 / Plenary and Main Lectures presented at the International Symposium on Macromolecular Chemistry held in Brussels--Louvain, Belgium 12-16 June 1967*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1968; Chemistry, I. U. o. P. a. A., Ed.; Springer, 1968; pp 263–283. DOI: 10.1007/978-1-4899-6407-6_3.

- (93) Holland, B. J.; Hay, J. N. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* **2002**, *43* (8), 2207–2211. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00038-1.
- (94) Rimez, B.; Rahier, H.; van Assche, G.; Artoos, T.; Biesemans, M.; van Mele, B. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93* (4), 800–810. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.010.
- (95) Alley, W. E.; Alder, B. J. Modification of Fick's Law. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43* (10), 653–656. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.653.
- (96) Bugada, D. C.; Rudin, A. Characterization of poly(vinyl alcohol—acetate) by ¹³C n.m.r. and thermal analyses. *Polymer* **1984**, *25* (12), 1759–1766. DOI: 10.1016/0032-3861(84)90248-9.
- (97) Zielinski, J. M.; Hamed, M.; Balashova, I. M.; Danner, R. P. Diffusion of solvents in poly(vinyl acetate) and partially and fully hydrolyzed poly(vinyl alcohol). *Polym. Int.* **2014**, *63* (2), 221–227. DOI: 10.1002/pi.4487.
- (98) Barudio, I.; Févotte, G.; McKenna, T. F. L. Density data for copolymer systems: butyl acrylate/vinyl acetate homo- and copolymerization in ethyl acetate. *European Polymer Journal* **1999**, *35* (5), 775–780. DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00070-6.
- (99) DDBST GmbH. *Liquid Density Calculation by DIPPR105 Equation (Methanol)*. <http://ddbonline.ddbst.com/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe?component=Methanol&tunit=K&punit=kg%2Fm3&TemperaturesEdit=&calculate=Calculate> (accessed 2021-06-09).
- (100) Akzo Nobel. *Initiators: Initiators for High Polymers*. http://www.neochemical.kz/File/Akzo_Data_110407-Initiators_for_High_Polymers.pdf (accessed 2021-03-09).

Anhang

Formelzeichen und Abkürzungen

A	Platzhalter	b	Raumachse eines Ellipsoiden <i>oder</i> Platzhalter (Variable)
a	Raumachse eines Ellipsoiden <i>oder</i> Platzhalter (Variable)	$bb-$	tertiäres Radikal mit der
acc	Hydrolysesimulationen: Beschleunigungsfaktor	MCR	Funktionalität am Rückgrat
$ac-$	primäres langkettiges Radikal mit	C_x	kinetische Konstante der Reaktion x
MCR	der Funktionalität an der Acetatgruppe	c	Konzentration <i>oder</i> Platzhalter (Variable)
α	Diffusion: Randbedingungen/Normierung	$D / D^=$	Polymer (=: Doppelbindung)
α_{gel}	JOHNSTON-HALL-Modell: Exponent im Gelbereich	$D^{=(aktiv)}$	Makromonomer
α_l	Kompositmodell: Exponent im Langkettenbereich	D	Diffusionskoeffizient
α_s	Kompositmodell: Exponent im Kurzkettenbereich	dA	deterministischen Ansatz
α_s^0	Terminierungsmodell: Exponent im Kurzkettenbereich bei einem Feststoffgehalt von 0	$diff$	Hydrolysesimulationen: Diffusionsbasis
		$diff^2$	Metropolis-Hastings-Algorithmus: quadrierte Differenz des Ausgangszustands

$diff_1^2$	Metropolis-Hastings-Algorithmus: quadrierte Differenz des Testzustands	HYC	hydrolysierbare Verzweigungsstelle (Connect)
ESI-MS	Elektrosprayionisation Massenspektrometrie	HG	Hydrolysegrad
E_A	Aktivierungsenergie	h	Platzhalter
FID	Flammenionisationsdetektor	I_2	Initiator (vor dem Zerfall)
FRP	freie radikalische Polymerisation	$I^\bullet$	Initiatorradikal
f	Initiatoreffektivität	J-H-Modell	JOHNSTON-HALL-Modell
f_w	Hydrolyse, mathematische Grundlagen: Vorfaktor vor der Weite w (genauere Informationen: siehe Text)	j	Diffusionsstrom
φ	Winkel	KOH	Kaliumhydroxid
GPC	Gelpermeationschromographie	K	Aktivitätsfaktor
H ₂ O	Wasser	kMC	kinetische Monte-Carlo ...
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)	k	Platzhalter
HS	Headspace	k_d	Zerfallskoeffizient
		k^{exp}	konzentrationsbezogener Geschwindigkeitskoeffizienten
		k_i	Geschwindigkeitskoeffizient der Initiierung
		k^{MC}	Teilchenbezogener Geschwindigkeitskoeffizienten

k_p	Kettenwachstumskoeffizient	LCB	Langkettenverzweigung (engl.: long chain branch)
k_{TDB}	Kettenwachstumskoeffizient mit Makromonomer	l	Blocklänge
k_t	Terminierungskoeffizient	MCR	Mittelkettenradikal
k_t^0	Terminierungskoeffizient, Achsenabschnitt Kettenlängenabhängigkeit	MeOH	Methanol
$k_t^{1,1}$	Terminierungskoeffizient zweier Radikale der Kettenlänge 1	MWD	Molmassenverteilung
$k_t^{n_c, n_c}$	Terminierungskoeffizient zweier Radikale der Kettenlänge n_c	M	Molare Masse
$k_t^{n,n} / k_t^{n,m}$	Terminierungskoeffizient zweier Radikale der Kettenlänge n / m	M	Molarität (Konzentration)
$k_{tr,M}$	Transferkoeffizient zum Monomer	m	Masse
$k_{tr,P}$	Transferkoeffizient zum Polymer	max	Platzhalter
$k_{tr,S}$	Transferkoeffizient zum Lösemittel	min	Platzhalter
$k_{tr,P(ac)}$	Transferkoeffizient zum Polymer an der Acetatgruppe	μ	Platzhalter
$k_{tr,P(bb)}$	Transferkoeffizient zum Polymer am Polymerrückgrat	N_A	Avogadrozahl
		NaOH	Natriumhydroxid
		NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
		N	Anzahl der enthaltenden Spezies (kMC-Simulation)
		N_{HYC}	Anzahl HYC

N_{PER}	Anzahl PER	(OAc)	Anteil Vinylacetat einer Probe
n	Kettenlänge	OH	Alkoholgruppe
n_c	Kompositmodell: Funktionsübergangskettenlänge	OH ^P	Alkoholgruppe gebunden an einem quartären Kohlenstoff
n_{gel}	JOHNSTON-HALL-Modell: Kettenlänge der Funktionsübergabe in die Gelbereichsbeschreibung	(OH)	Anteil Vinylalkohol einer Probe
		(OH, OAc)	Anteil der OH-OAc-Dyaden einer Probe
n_{sx}	Anzahl aller im Kontrollvolumen enthaltenden Teilchen	PER	persistente Verzweigungsstelle (Connect)
η	Blockcharakter	PLP	Puls laserinitiierte Polymerisation
OAc	Acetatgruppe	PLP- SEC	Puls laserinitiierte Polymerisation mit
OAc ^H	Acetatderivat: ein Wasserstoff der Methylgruppe wurde durch eine Polymerkette ausgetauscht		Größenausschlusschromatographie
OAc ^{H,N}	Acetatderivat (OAc ^H) in Nachbarschaft zu mindestens einer Alkoholgruppe	PR ₁ ⁼	primäres Radikal der Kettenlänge 1 mit der Funktionalität an der Acetatgruppe
OAc ^N	Acetatgruppe in Nachbarschaft zu mindestens einer Alkoholgruppe	P_0	Parameter Terminierungsmodell: Einhaltung des $k_t^{1,1}(X' = 0)$ -Wertes (Korrektur)
OAc ^P	Acetatgruppe gebunden an einem quartären Kohlenstoff der Kette	P_1	Parameter Terminierungsmodell: linearen Beziehung
		P_2	Position des Wendepunktes der S- förmigen Kurve

P_3	Parameter Terminierungsmodell: Stärke der negativen Steigung im sigmoidalen Verlauf	SP- PLP- EPR	Pulslaserinitiierte Polymerisation mit Elektronenspinresonanz- Spektroskopie
$P_{\alpha 0/1/2/3}$	Terminierungsmodell: Parameter zur alternativen Beschreibung von $k_t^{n_c n_e}$	SPR	sekundären propagierenden Radikale
p	Polymervektor	S [•]	Lösemittelradikal
p2	Arbeitsvektor (Polymervektor)	$[S_i]$	Konzentration der Spezies i
p3	Zusatzvektor (Polymervektor)	sA	stochastischer Ansatz
pVA	Polyvinylacetat-co-vinylalkohol beliebigen Hydrolysegrades	s	Platzhalter
pVAc	Polyvinylacetat	T	Temperatur
pVOH	Polyvinylalkohol	t	Zeit
p	Wahrscheinlichkeit	$tBBP$	<i>tert</i> -Butylperoxypivalat (Initiator)
p_ν	Reaktionswahrscheinlichkeit der Reaktion ν	τ	stochastische Zeitschritt
R_ν	Reaktionsrate der Reaktion ν	ÜZ	Übergangszustand
r	Radius	VAc	Vinylacetat (Monomer)
r_1 / r_2	Zufallszahl 1 bzw. 2	V_{MC}	Kontrollvolumen
		R	Gaskonstante
		VZ	Verseifungszahl

v	Weite einer Gaußverteilung ($v = 2 \sigma$). Hydrolysemodell: $v = 4 Dt$ <i>oder</i> Platzhalter
w	Weite einer Gaußverteilung ($w = 2 \sigma$). Hydrolysemodell: $w = 4 Dt$ <i>oder</i> Platzhalter
X	Umsatz (Terminierungsmodelle) <i>oder</i> Teilchenanzahl (kinetische Monte Carlo Simulation)
X'	Feststoffanteil
x	Ortskoordinate
y	Ortskoordinate

Simulationsteil I*Physikalische Eigenschaften der Einsatzstoffe und des Produkts***Tabelle A1:** Physikalische Eigenschaften der in der Reaktionsmischung eingesetzten Stoffe.

Stoff	Molmasse / g mol ⁻¹	Dichte / kg m ³
Vinylacetat ⁹⁸	86.09	$\rho = 959.3 - 1.34 * T \text{ (in } ^\circ\text{C)}$
Methanol ⁹⁹	32.04	$\rho = \frac{A}{B^{1+\left(1-\frac{T}{C}\right)^D}}$ $A = 54.566, B = 0.233211, C = 513.16, D = 0.20887$ $T \text{ in K}$
tert-Butylperoxypivalat ¹⁰⁰	174.2	-
Polyvinylacetat ⁹⁸	-	$\rho = 1209.4 - 0.49 * T \text{ (in } ^\circ\text{C)}$

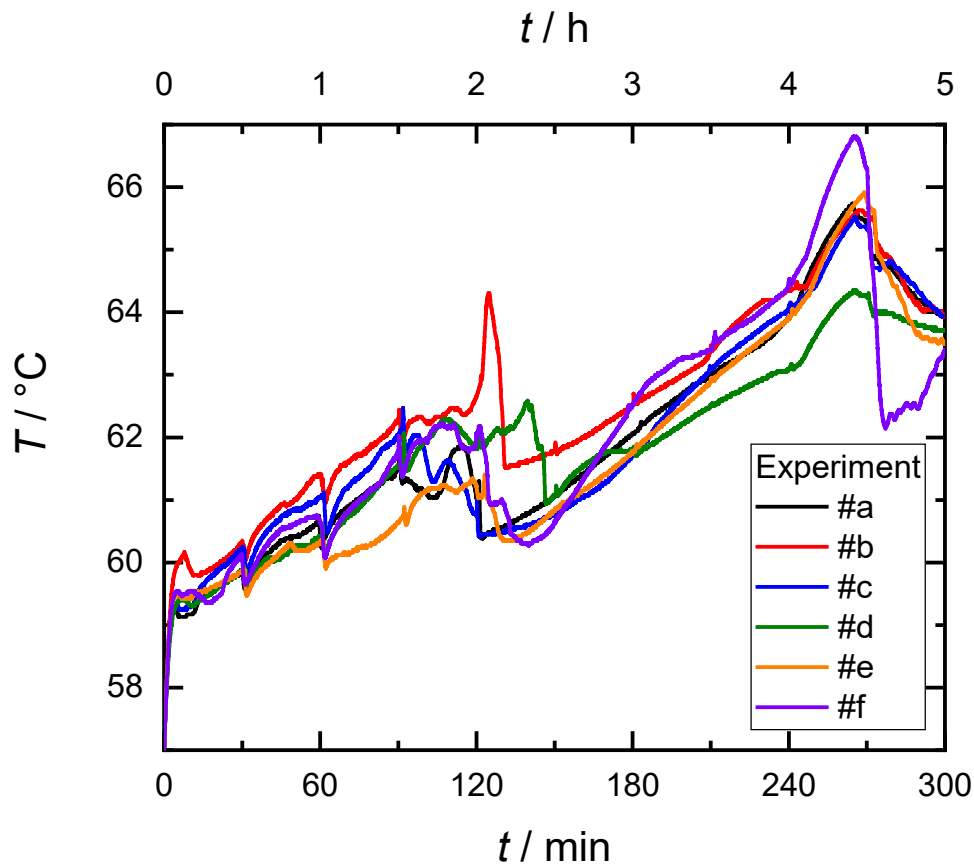
Experimentelle Temperaturprofile der verschiedenen Experimente

Abbildung A1: Temperaturprofile der Polymerisationsexperimente mit den in Tabelle 1 (Fließtext) gegebenen unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen. Die Temperaturen ergeben sich aus den Zusammensetzungen (zeitliche Änderung) der Reaktionsmischungen.

Molmassenverteilungen

Die Molmassenverteilungen der Versuche #a - #f sind in Abbildung A2 dargestellt. Die Molmassenverteilung des Versuchs #b ist aufgrund von Diskrepanzen in der zeitlichen Zuordnung nicht dargestellt.

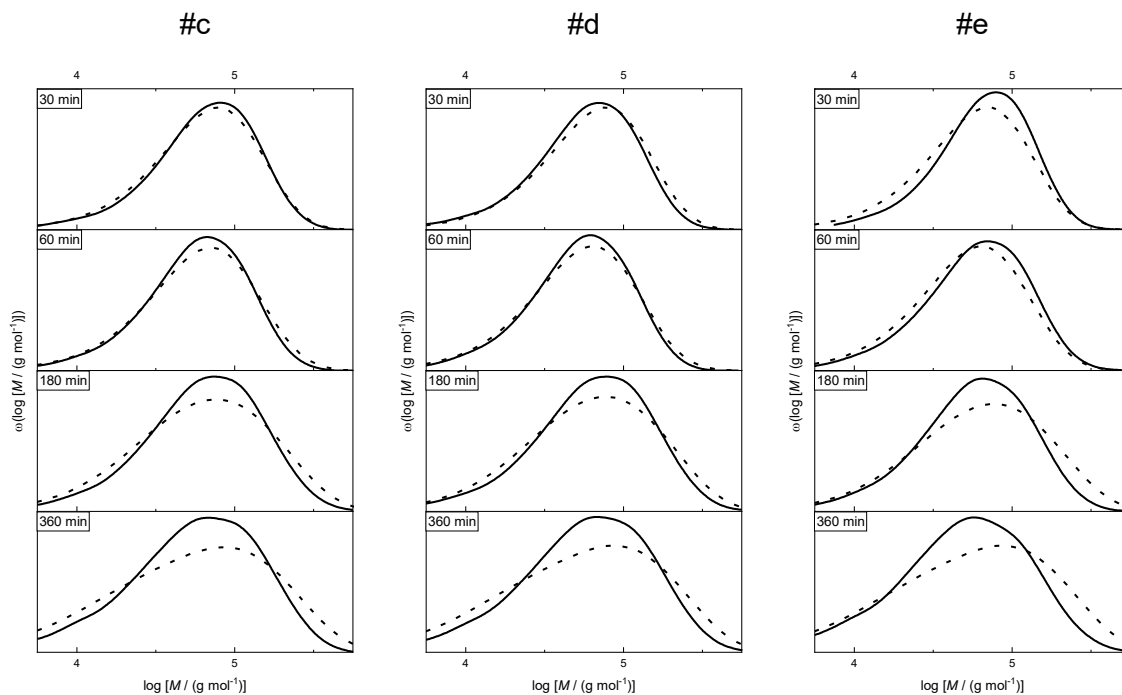


Abbildung A2: Molmassenverteilungen der Versuche #c, #d und #e. Durchgezogene Kurven: Experimentaldaten; gestrichelte Kurven: Simulationsdaten.

Simulationsteil II

Molmassenverteilungen: Polymerisation $\rightarrow$ Verseifung $\rightarrow$ Reacetylierung

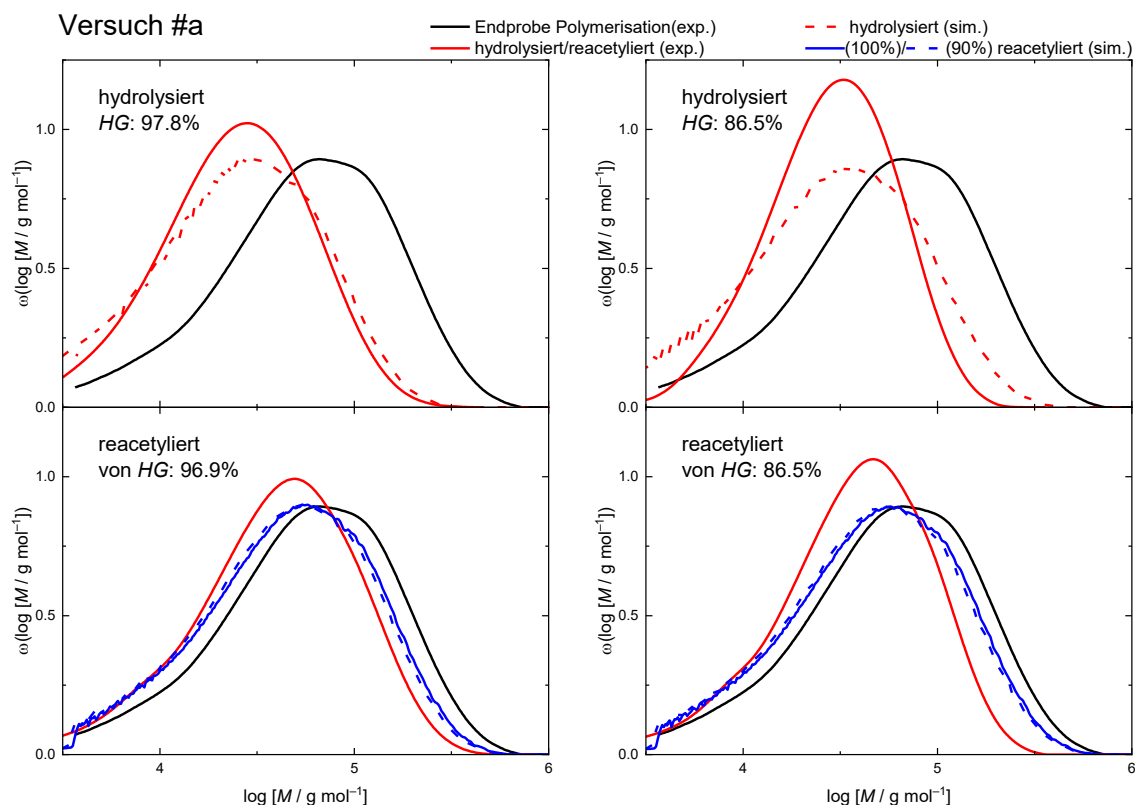


Abbildung A3: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

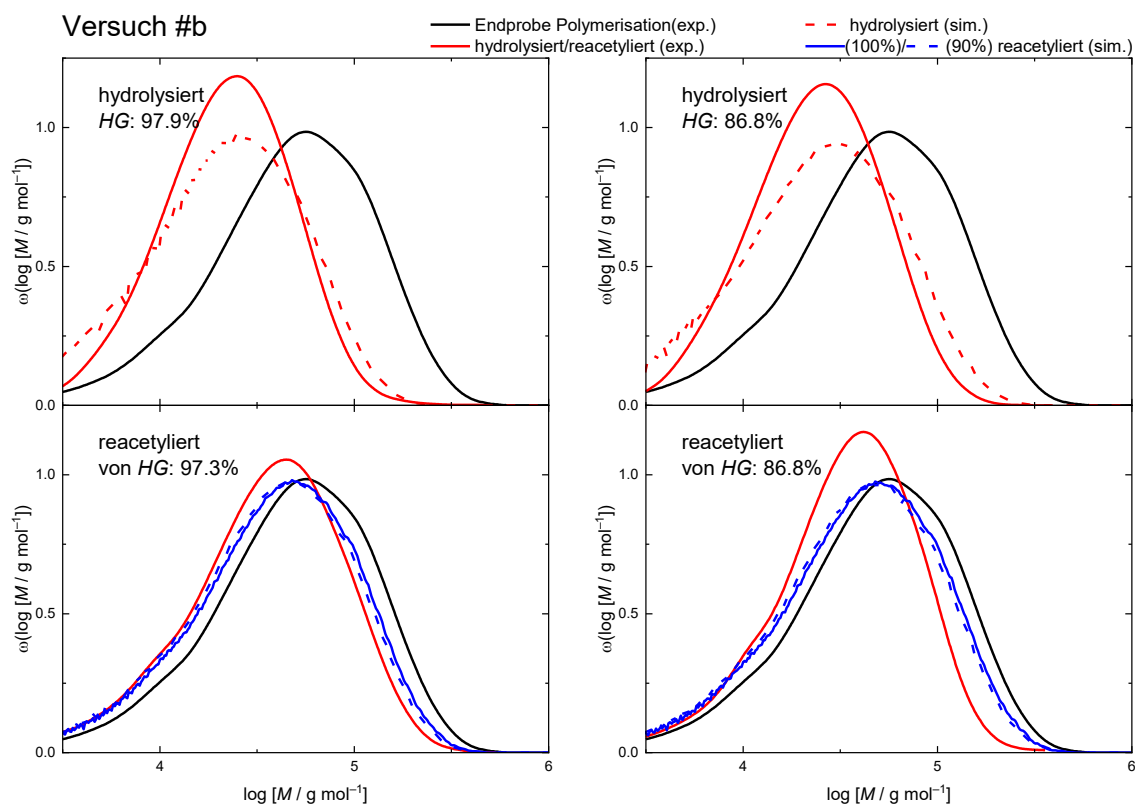


Abbildung A4: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

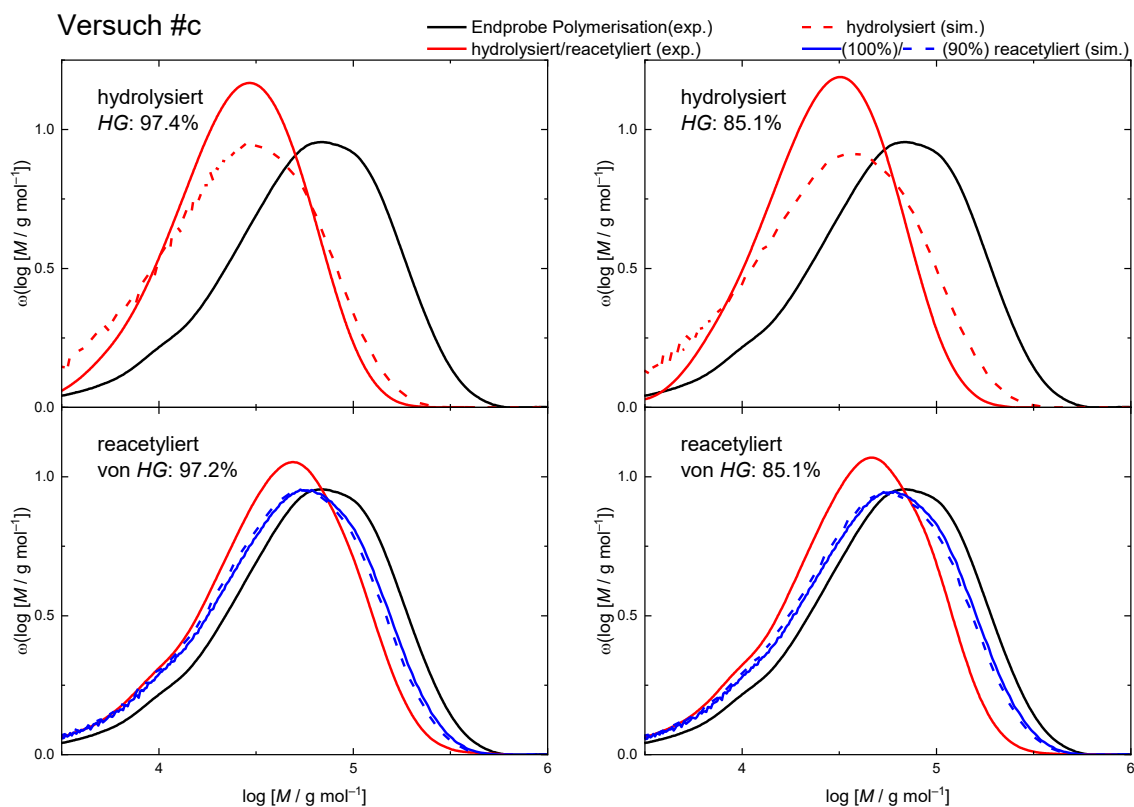


Abbildung A5: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

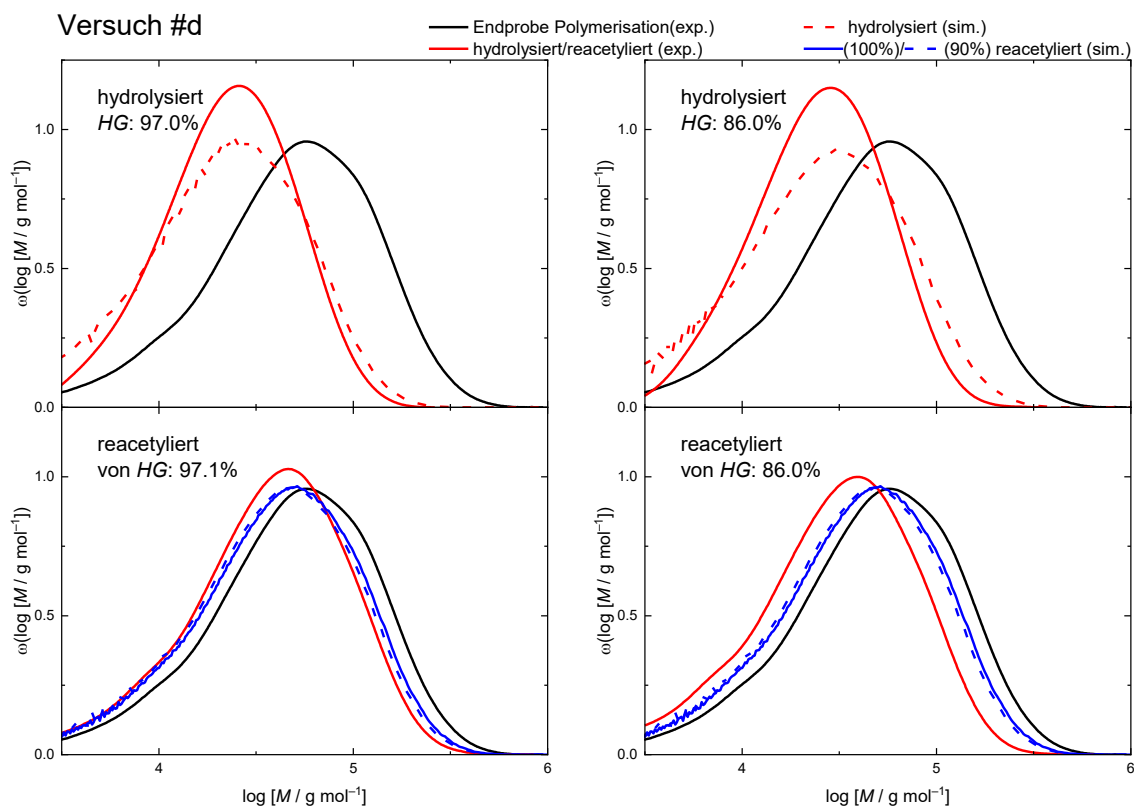


Abbildung A6: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

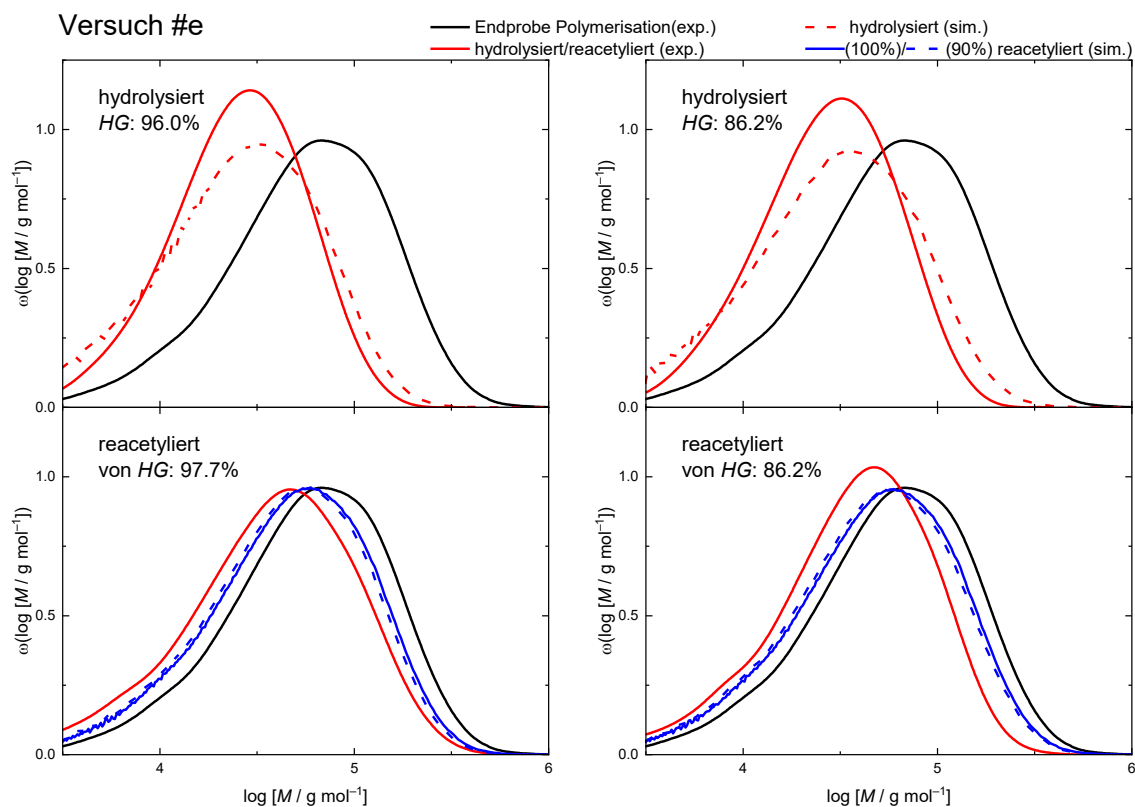


Abbildung A7: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

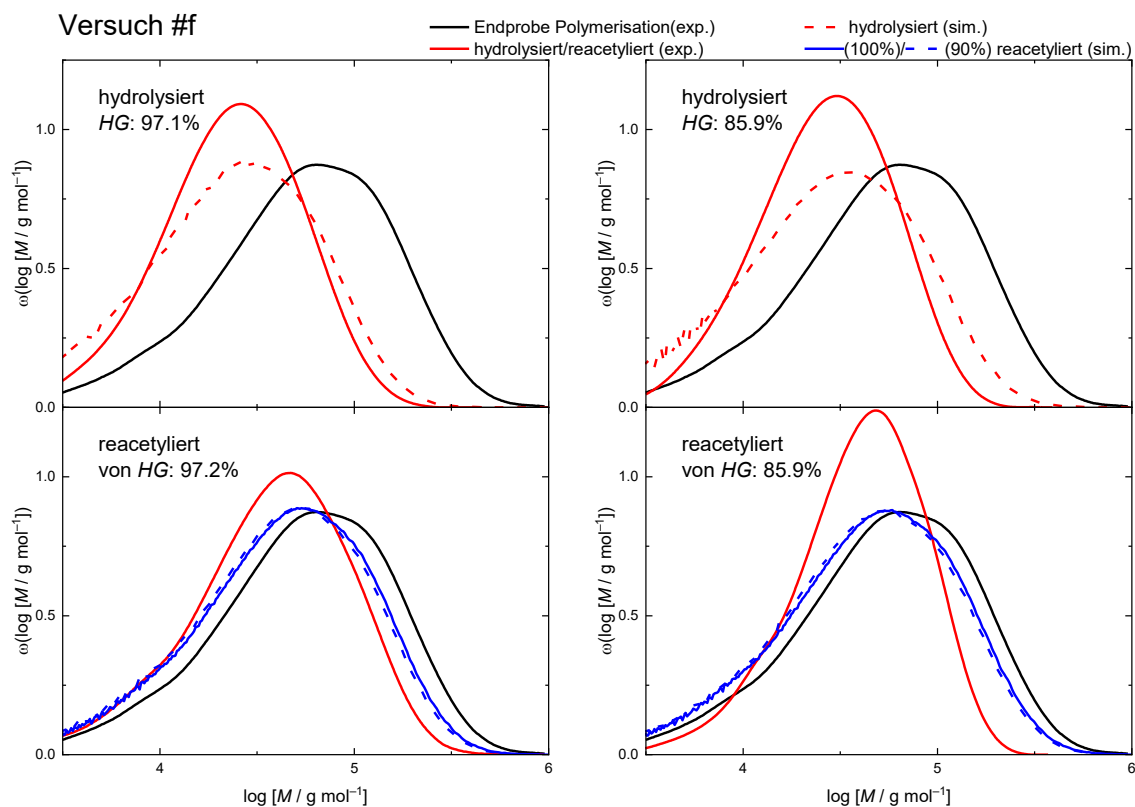


Abbildung A8: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Molmassenverteilungen. Oben: nach der Hydrolyse (verschiedene Hydrolysegrade). Unten: nach der Reacetylierung der zugehörigen Verteilungen nach der Hydrolyse. Für einen besseren Vergleich ist die Molmassenverteilung nach der Polymerisation in schwarz gezeigt.

Hydrolysegradverteilungen Versuche #b - #e

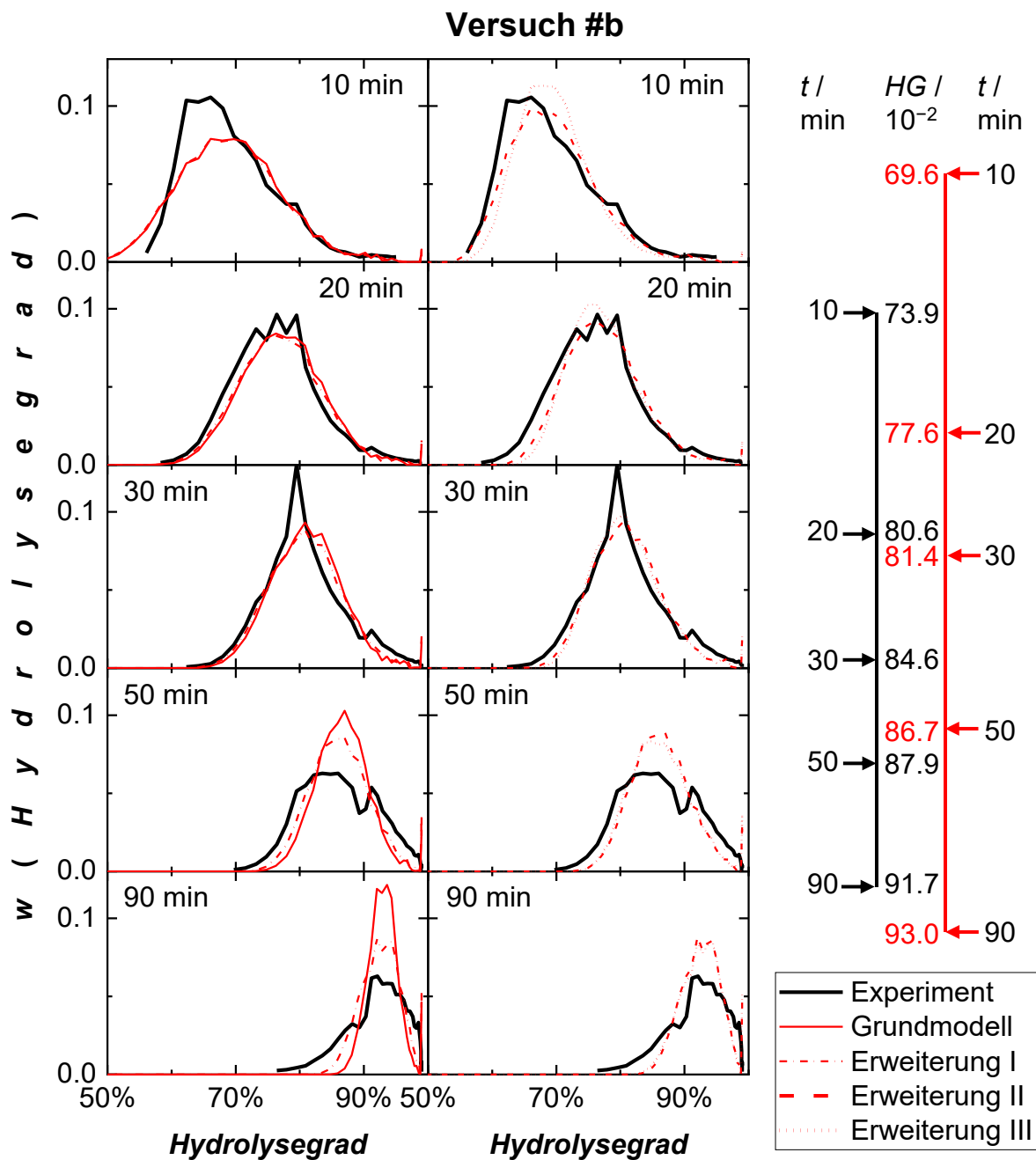


Abbildung A9: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Hydrolysegradverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten. Für die experimentellen Verteilungen sind die schwarzen Gesamthydrolysegraden angegeben, die auf nasschemischen Analysen beruhen. In rot angegeben sind die Gesamthydrolysegrade der Simulationen, die auf den HPLC-Analysen beruhen.

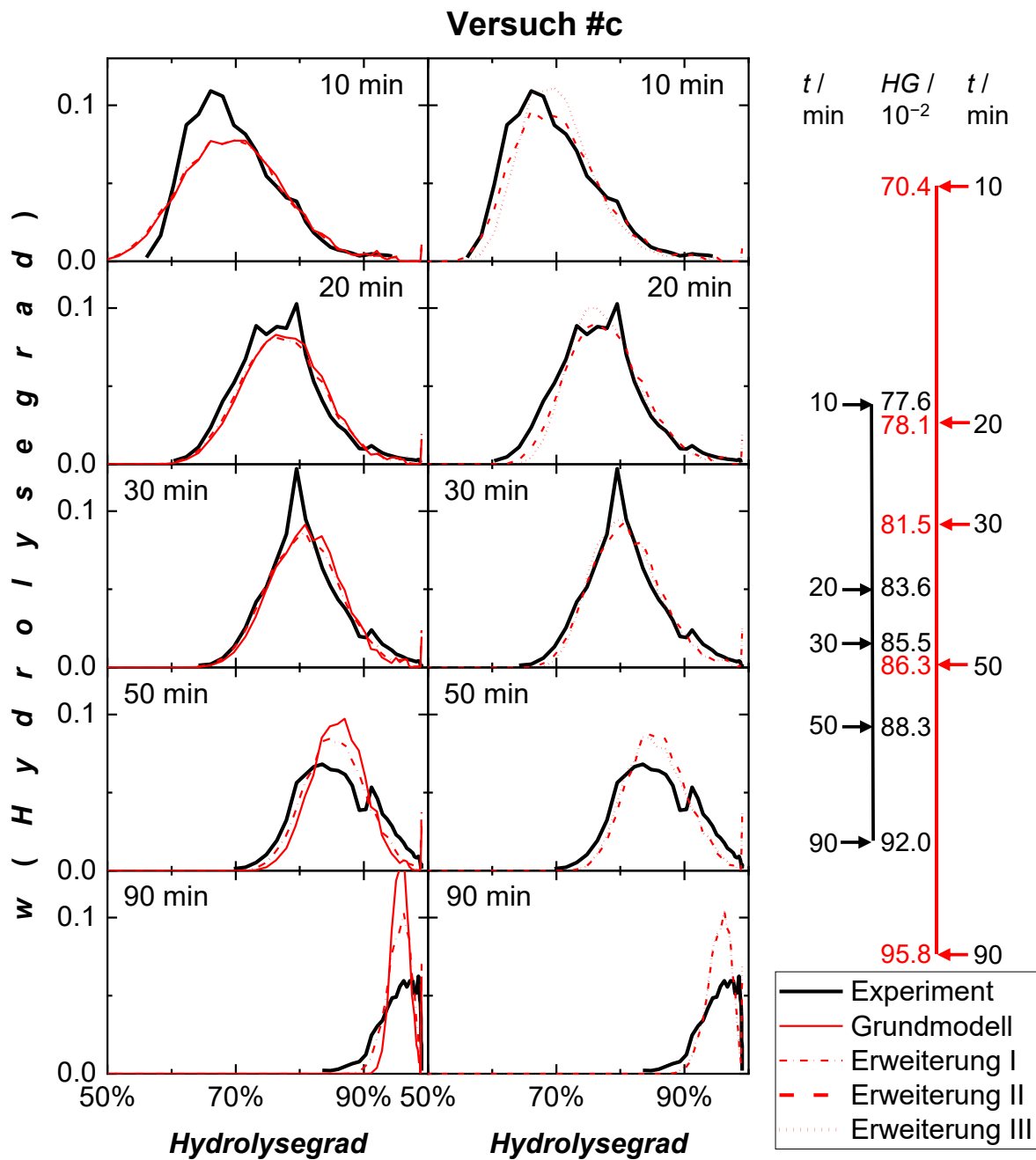


Abbildung A10: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Hydrolysegradverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten. Für die experimentellen Verteilungen sind die schwarzen Gesamthydrolysegraden angegeben, die auf nasschemischen Analysen beruhen. In rot angegeben sind die Gesamthydrolysegrade der Simulationen, die auf den HPLC-Analysen beruhen.

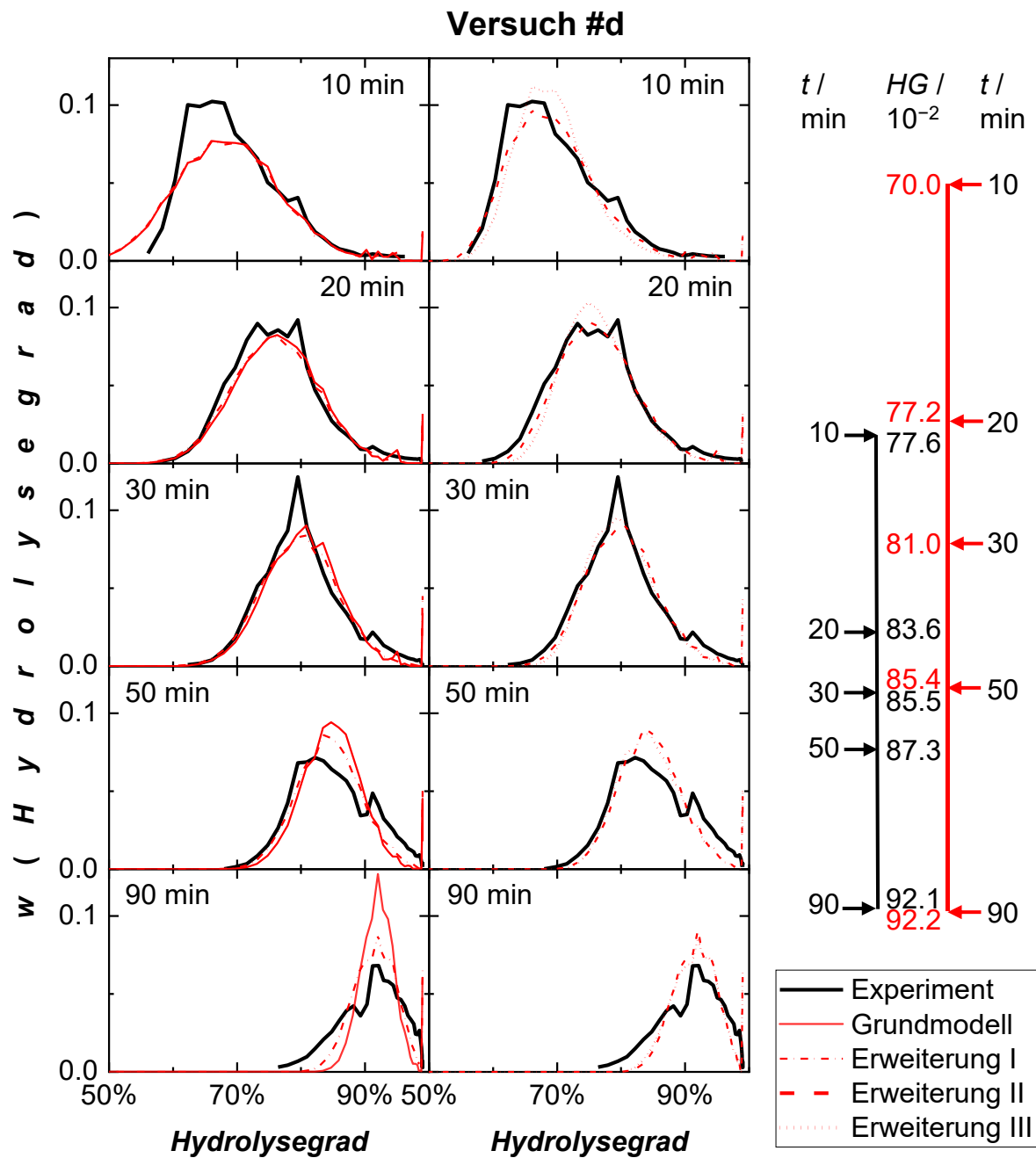


Abbildung A11: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Hydrolysegradverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten. Für die experimentellen Verteilungen sind die schwarzen Gesamthydrolysegraden angegeben, die auf nasschemischen Analysen beruhen. In rot angegeben sind die Gesamthydrolysegrade der Simulationen, die auf den HPLC-Analysen beruhen.

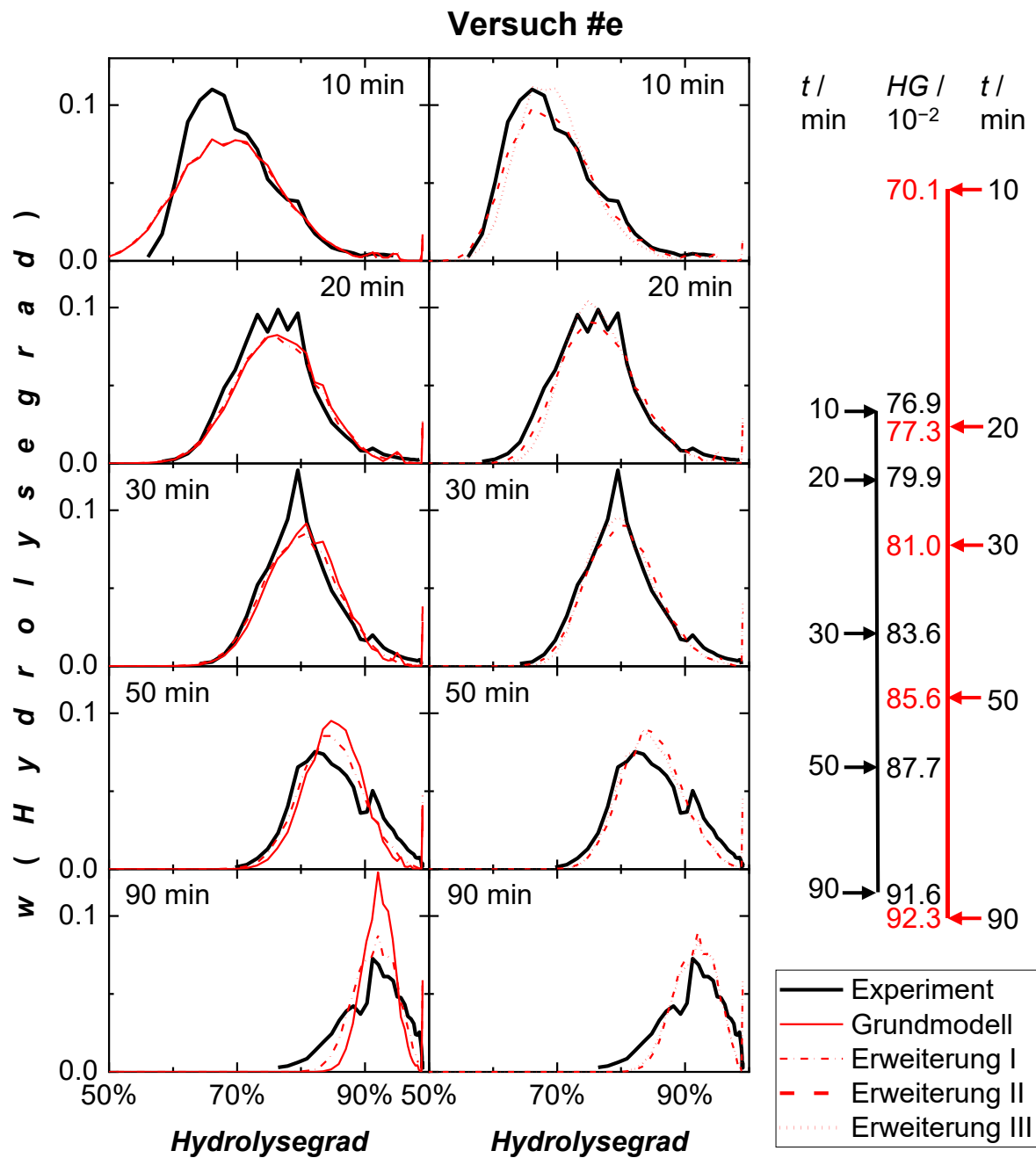


Abbildung A12: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Hydrolysegradverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten. Für die experimentellen Verteilungen sind die schwarzen Gesamthydrolysegraden angegeben, die auf nasschemischen Analysen beruhen. In rot angegeben sind die Gesamthydrolysegrade der Simulationen, die auf den HPLC-Analysen beruhen.

Bedienungsanleitung Verseifungsprogramm

Die virtuelle Verseifung der „*in silicio*“-Polymerobjekte kann durch den Aufruf des Programms mit den gewünschten Optionen (z. B. „-m“ für die Methodendatei oder „-b“ für die Binärdatei) gestartet werden. Da aber einige Optionen vonnöten sind und die Dateinamen korrekt eingegeben werden müssen, damit das Programm ausgeführt werden kann, wurde ein Python-Skript erstellt, welches die Bedienung enorm vereinfacht. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass das Polymerensemble auf mehrere Kerne verteilt werden kann, wodurch sich die Rechenzeit stark verkürzt.

Die Programmsteuerung, `sapoDivCoresModClean.py`, wird in der Konsoleneingabe des Computerservers durch den Befehl:

```
python3 sapoDivCoresModClean.py
```

gestartet. Im Anschluss werden die benötigten Optionen über die Konsole abgefragt, wodurch zum einen ggf. eine neue Methodendatei erstellt wird und zum anderen der Aufrufbefehl für das Verseifungsprogramm generiert wird.

Die Abbildung A13 zeigt einen Screenshot des Programmstarts, bei dem gleichzeitig eine Methodendatei erstellt wird. Durch die in der Abbildung beantworteten Fragen (= Optionen) ist ein Beispiel gezeigt anhand dessen die Funktionsweise der Optionen erklärt wird.

Die **erste** Abfrage „experiment?:“ erfragt das Rezept der vorangegangenen Polymerisationssimulation. Möglich sind die Antworten 102, 104, 109, 110, 111 und 112, die für die Rezepturen #a, #b, #c, #f, #e bzw. #d stehen. Jeder Antwort ist der Dateiname der richtigen Binärdatei und der der richtigen experimentellen Molmassenverteilung zugeordnet, sodass die Dateinamen nicht mehr händisch eingegeben werden müssen. Um die Auswirkungen der Eingaben verständlicher zu beschreiben, wird im Folgenden das Beispiel mitgeführt:

Beispiel:

Frage: *experiment?:* Antwort: *110*

Folge: *MWD-File = „LRfA00110...txt“*

Bin-File = „Polymers....110.bin“

```

cloud-244:~/tmp/verseifung> python3 sapoDivCoresModClean.py
1 experiment?: 110 → MWD-File = „LRfA00110...txt“; Bin-File = „Polymers...110.bin“
2 sub?: 9 → (neuer) Dateipfad: ./110.9
3 cores?: 16 → die Simulation wird auf 16 Untersimulationen aufgeteilt.
  110.9 (neue) Dateipfad: ./110.9/1, ./110.9/2, ... , ./110.9/16
  16 Kerne werden verwendet
  method file does not exist → bei exist. Datei: Abbruch Fragen, Start Simulation
4 ensemble size?: 0.2 → 0.2 (20%) der Masse aller Polymere wird verwendet
5 sector size?: 0.02 → Rasterabstände auf der log. Massenachse = 0.02
6 include small masses from simulation? (- = no)+ → Massenabschätzung
7 model?: 10 → Modell 10 (Fick'sche Gesetze) wird mit niedermolekularer
7.1 sub model?3 → Untermodell 3 (Sphäroide) verwendet Spezies = an
8 polymer time difference?+ → „Zeit“ wird in „Abschnitten“ behandelt
9 file to copy intermed? (n/no/0: keyboard input):interBin110.csv
  model: 10
  + dynamic diffusion coefficient
  + ellipsoid
  ensemble Size: 0.2
  core 1 of 16 cores
  binfiles at:
  65.6
  73.2
  78.6
  84.4
  96
  11280668 to use from 180490742
  model: 10
  + dynamic diffusion coefficient
  + ellipsoid
  ensemble Size: 0.2
  core 3 of 16 cores
  binfiles at:
  65.6
  73.2
  78.6
  84.4
  96
  11280668 to use from 180490742
  ⋮
  model: 10
  + dynamic diffusion coefficient
  + ellipsoid
  ensemble Size: 0.2
  core 16 of 16 cores
  binfiles at:
  65.6
  73.2
  78.6
  84.4
  96
  11280668 to use from 180490742

```

↑ Fortschritte für geplante Datenausgaben (inklusive Binärdatei-Optionen) werden von der Datei interBin110.csv kopiert

} Beschreibung Untermodell

← Kern 3 verwendet 11280668 ($\frac{1}{16}$) von insgesamt 180490742 (100%) Polymeren

Abbildung A13: Konsolenscreenshot des Programmstarts mit Methodendateierstellung. Blaue Zahlen: Zuweisung Fragenummer; grüner Balken: Zusammenfassung Optionen / Simulationsstart; rot/orange: Interpretation der Antworten → Optionenausgabe.

Durch die **zweite** Abfrage „sub?:“ wird ein Dateiunterpfad bestimmt. Grundsätzlich ist die Eingabe aller natürlichen Zahlen erlaubt. Der Zweck der Erstellung von Unterpfaden ist, dass zu einem Polymerisationsexperiment die Daten von mehreren Verseifungsexperimenten unter verschiedenen Bedingungen abgespeichert und somit für spätere Analysen zur Verfügung stehen.

Beispiel:

Frage: *sub?:* Antwort: 9

Folge: *Generierung neuer Dateipfad:* ./110.9

Mit der **dritten** Abfrage „cores?:“ wird die Anzahl der Prozessoren bestimmt, auf die die Verseifungssimulation aufgeteilt wird. Grundsätzlich ist es möglich jede natürliche Zahl zu nennen. Allerdings sollte die Anzahl im Server vorhandenen Prozessoren nicht überschritten werden. Für jeden verwendeten Kern wird ein eigener Unterordner erstellt, in die die Einzelergebnisse gespeichert werden.

Beispiel:

Frage: *cores?:* Antwort: 16

Folge: *Generierung neue Dateipfade:* ./110.9/1

./110.9/2

./110.9/3

...

./110.9/16

Mit der **vierten** Abfrage beginnt die Erstellung einer Methodendatei, durch die Parameter des Verseifungsexperiment festgelegt werden. Die Datei erhält den Namen „methodEEE.S.csv“, wobei „E“ der Platzhalter für die Rezeptur der Polymerisation darstellt und „S“ der Platzhalter des Unterpfads ist. Sollte eine Datei mit einem solche Namen bereits existieren, so überspringt das Skript sämtliche Folgefragen und beginnt sofort mit der Ausführung der Verseifungssimulation(en). Im anderen Fall wird die Beantwortung der vierten Frage verlangt.

Durch die Beantwortung der **vierten** Frage „ensemble size?:“ wird die relative Größe des Polymerensembles festgelegt, welches für die Verseifungssimulation(en) verwendet wird. Die Eingabe wird als Faktor verwendet, der auf die Masse des durch die einzulesenden Binärdatei

festgelegten Gesamtensembles an Polymeren angewendet wird. Somit sind alle Eingaben zwischen 0 und 1 erlaubt, wobei „1“ 100% der gesamten Masse entspricht. Wenn die Eingabe unter 1 liegt, wird das Polymerensemble gemäß der Massenverhältnisse der Kettenlängen aus der experimentellen Molmassenverteilung aufgebaut.

Beispiel:

Frage: *ensemble size?*: Antwort: 0.2

Folge: *20% der Masse des Gesamtensembles werden zur Nachbildung der experimentellen Molmassenverteilung verwendet*

Die Antwort auf die **fünfte** Frage „sector size?“ legt die Schrittweite der Rasterung der experimentellen Molmasse fest. Dabei bezieht sich die eingegebene Zahl auf den Abstand der Grenzen auf der logarithmierten Molmassenachse, innerhalb derer das Ensemble mit Polymeren bis zum Erreichen der von der experimentellen Molmassenverteilung festgelegten Grenzwert aufgefüllt wird. Im Anschluss rücken die Grenzwerte auf der logarithmierten Molmassenachse zu dem nächsthöheren Wert im Abstand des eingegebenen Wertes, bis das Ende der Verteilungsdaten erreicht ist. Grundsätzlich sind alle positiven rationalen Zahlen bei der Eingabe erlaubt, jedoch sind sehr hohe Werte (über 1) wenig sinnvoll. Sehr niedrige Werte sind ebenso wenig sinnvoll, sodass jeder Wert unterhalb von 0.001 auf 0.02 korrigiert wird. Empfohlen wird ein Wert von 0.02, durch den die experimentellen Molmassenverteilungen exzellent abgebildet werden.

Beispiel:

Frage: *sector size?*: Antwort: 0.02

Folge: *Rasterabstände auf 0.02 gesetzt*

Die **sechste** Frage „include small masses from simulation? (- = no)“ ist ausschließlich mit einem „-“ zu beantworten. Durch diese Antwort beginnt das Auffüllen des Polymerensembles mit den ersten Daten aus der experimentellen Molmassenverteilung. Jede andere Antwort (inklusive „“) führt dazu, dass das Polymerensemble auch mit niedermolaren Spezies nach einer Abschätzung aufgefüllt wird, obwohl dafür experimentelle Daten fehlen. Die Auswirkungen auf die Simulationen sind gering, aber signifikant, da das Fehlen der niedermolekularen Spezies Auswirkungen auf die Hydrolysegradverteilungen hat (Verschiebung).

Beispiel:

Frage: *include small masses from simulation? (- = no)*

Antwort: +

Folge: *niedermolekulare Spezies werden in das Polymerensemble nach einer Massenabschätzung aufgenommen*

Die Frage „model?:“ ist im besten Fall mit „10“ zu beantworten. Durch die Beantwortung der Frage mit „10“ wird die Verseifung mit dem beschriebene Modell nach den FICK'schen Gesetzen verwendet. Mit der Eingabe einer niedrigeren Zahl werden Vorgängermodelle für die Verseifung verwendet, die zum größten Teil zu Testzwecken entwickelt wurden. Das Modell „1“ ist beispielsweise das kurz beschriebene Modell durch das die Verseifung rein statistisch ohne Beschleunigungseffekte etc. durchgeführt wird.

Beispiel:

Frage: *model?:* Antwort: 10

Folge: *Modell 10 wird verwendet (FICK'sche Gesetze; in dieser Arbeit vorgestelltes Modell)*

Wird die Frage „model?:“ mit „10“ beantwortet, so wird die Folgefrage „sub model?:“ gestellt. Dabei bezieht sich die Frage auf die anzuwendende Erweiterung. Die auszuwählenden Erweiterungen des Modells wurden im Simulationsteil II beschrieben. Die Antwortmöglichkeit „0“ bedeutet, dass das Modell „10“ ohne jegliche Erweiterungen angewendet wird, also mit einem festen (auf die räumliche Ausbreitung einer Monomereinheit normierten) Diffusionskoeffizienten, mit kugelförmigen Polymeren und ohne Vorhydrolyse. Jede Eingabe einer höheren Zahl als „0“ führt zu der Aktivierung des „dynamischen“ Diffusionskoeffizienten. Durch die „2“ erfolgt eine Vorhydrolyse, wobei eine Folgefrage nach dem Zielhydrolysegrad dieser Hydrolyse gestellt wird. Durch die „3“ wird die Beschreibung der Polymere über eine Kugelform durch eine Ellipsoidenform ausgetauscht.

Beispiel:

Frage: *sub model?:* Antwort: 3

Folge: *Die Modelerweiterung III wird verwendet: „dynamischer“ Diffusionskoeffizient + sphäroidförmige Polymere*

Die nächste Frage „polymer time difference?“ bezieht sich um die Behandlung der „Zeit“ (Weite der Diffusionsfunktion). Diese kann entweder absolut oder durch die Addition von „Zeit“-Abschnitten berechnet werden.

Beispiel:

Frage: polymer time difference? Antwort: +

Folge: „Zeit“ wird „in Abschnitten“ berechnet.

Die Frage „file to copy intermed?“ behandelt die Umgehensweise mit den Zwischenschritten des Reaktionsfortschritts, bei denen eine Datenausgabe bestimmt wird. Durch die Beantwortung der Frage mit „nein“ (n/no/0) werden die Hydrolysegrade, bei denen eine Ausgabe stattfinden soll händisch eingegeben. Das erfolgt durch eine Schleife, die durch eine Eingabe ohne Werte abgebrochen werden kann. Im Beispiel, dass in Abbildung A13 gezeigt ist, wurde der Dateiname „interBin110.csv“ weitergegeben. In dieser Datei sind alle Hydrolysegrade, bei denen eine Datenausgabe (teilweise mit Binärdateien) stattfinden soll, vordefiniert.

Eine andere Vorgehensweise der Erstellung einer Methodendatei ist in Abbildung A14 gezeigt. In dieser Abbildung werden dieselben Fragen gestellt, wie in Abbildung A13, jedoch werden viele mit einer wertefreien Eingabe beantwortet. Durch solche Eingaben können voreingestellte Werte abgerufen werden. Dieses Vorgehen eignet sich gut für die erste Benutzung des Programms, da so Erfahrungen mit sinnvollen Werten für die Optionen gesammelt werden können.

```

cloud-244:~/tmp/verseifung> python3 sapoDivCoresModClean.py
experiment?: 110
sub?: 9
cores?: 16
110.9
16 Kerne werden verwendet
method file does not exist
ensemble size?: ← Eingabe „“ = Standardwert
sector size?: ← Eingabe „“ = Standardwert
include small masses from simulation? (- = no) ← Eingabe „“
model?: 10 = Standardwert
sub model?0
polymer time difference? ← Eingabe „“ = Standardwert
file to copy intermed? (n/no/0: keyboard input): ← Eingabe „“
intermed?: 50 → Datenausgabe beim Hydrolysegrad = 50% = manuelle
binary?: ← Eingabe „“ = keine Ausgabe der Binärdaten Eingabe
intermed?: ← Eingabe „“ = Abbruch manuelle Eingabe
binary at 0 conversion?: ← Eingabe „“ = keine Ausgabe der Binärdaten
model: 10 bei 0% Umsatz

ensemble Size: 0.001
core 1 of 16 cores
binfiles at:
11280668 to use from 180490742
model: 10

ensemble Size: 0.001
core 3 of 16 cores
binfiles at:
11280668 to use from 180490742
model: 10

```

Abbildung A14: Konsolenscreenshot beim Start des Programms mit der Erstellung einer Methodendatei mit Standardwerten. Rot/orange: Interpretation der Antworten für die Erstellung der Methodendatei. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde die Interpretation einiger Antworten nicht gezeigt. Diese sind Abbildung A13 oder dem Fließtext zu entnehmen.

Bei dem Beispiel, dass in Abbildung A14 gezeigt ist, wird das Experiment #f (110) in dem Unterordner 110.9 mit 16 Prozessoren virtuell verseift. Die Fragen nach der Ensemblegröße, der Sektorweite und der Abschätzung der „Kurzkettenpolymere“ wurde „weitergeklickt“. Die Folge sind Standardwerte:

ensemble size:	0.001 (= 0.1%)
sector size:	0.02 (empfohlen)
...small masses...:	+ (empfohlen)

Als Modell wurde die Version 10 (empfohlen) ohne Erweiterung ausgewählt. Die „Zeit“ wird standardmäßig in „Zeitintervallen“ (nicht absolut) betrachtet. Durch die Eingabe ohne Werte bei der Frage nach einer Datei, indem die Zwischenschritte definiert sind, wurde die manuelle Eingabe jener Zwischenschritte gestartet.

Auf die Frage „intermed?“ wurde mit „50“ geantwortet, wodurch bei eine Hydrolysegrad von 50% eine Datenausgabe veranlasst wird. Die Abfrage bezieht sich also auf einen prozentualen Wert, wodurch Antworten über 100 verboten sind. Es folgte die Frage „binary?“. Wird diese Frage mit „x“, „+“, „y“ und vielen weiteren definierten Angaben beantwortet, so wird bei dem vorher eingegebenen Wert der Datenausgabe auch eine Binärdatei mitgeschrieben. Es empfiehlt sich aber, nur notwendige binäre Daten herausschreiben zu lassen, da solche Dateien für gewöhnlich äußerst groß sind und das Schreiben an sich relativ viel Zeit in Anspruch nimmt. Im Beispiel wurde die Binärdatei mit der Eingabe von „“ abgelehnt.

Nach der Beantwortung der Frage „intermed?“ und „binary?“ folgt weiterhin die Frage „intermed?“. Durch die Eingabe einer weiteren Zahl, können weitere Zwischenschritte definiert werden. Die Schleife, in der sich das Skript zu dem Zeitpunkt befindet, kann durch „Weiterklicken“ beendet werden.

Durch die letzte Frage kann die Ausgabe einer Binärdatei noch vor Beginn der Simulation erstellt werden. Auf diese Weise kann das ausgewählte Ensemble in Bezug auf z. B. Verzweigungsdichte untersucht werden. Wichtiger jedoch ist, dass genau dieselben Polymere für andere Simulationen verwendet werden können. Dadurch wird ein definierter Zustand erzeugt. In dem gezeigten Beispiel wurde der Standardwert „nicht erzeugen“ durch eine wertelose Eingabe gesetzt.

Wenn die Bedingungen (Methoden) für ein Experiment bereits gesetzt sind (Methodendatei existiert bereits), wird die Abfrage sofort beendet und die Simulationen werden gestartet. Gezeigt ist das anhand von Abbildung A15. Dabei ist die Methodendatei bereits bei den Abfragen, die in Abbildung A13 gezeigt sind, erstellt worden. Nach der Identifizierung des gewünschten Polymerisationsexperiments und des Unterexperiment, ist der Dateipfad bekannt.

Nach der Nennung der zu verwendenden Anzahl an Prozessoren, wird die Simulation sofort gestartet.

```
cloud-244:~/tmp/verseifung> python3 sapoDivCoresModClean.py
experiment?: 110
sub?: 9
cores?: 16
110.9
16 Kerne werden verwendet
model: 10    ← Methodendatei existiert: Start Simulation
+ dynamic diffusion coefficient
+ ellipsoid

ensemble Size: 0.2
core 1 of 16 cores
binfiles at:
65.6
73.2
78.6
84.4
96
11280668 to use from 180490742
model: 10
+ dynamic diffusion coefficient
+ ellipsoid

ensemble Size: 0.2
core 2 of 16 cores
binfiles at:
65.6
73.2
78.6
84.4
96
11280668 to use from 180490742
```

Abbildung A15: Konsolenscreenshot des Programmstarts mit bereits existierender Methodendatei. Nach der Identifizierung des Experiments, des Unterexperiments und der Anzahl der zu verwendenden Kerne, wird die Simulation gestartet.

