

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