
Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Stand der Technik und Stand der Forschung.....	6
2.1. Technische Hochdruckpolymerisation von Ethen	6
2.1.1. Rohrreaktor	6
2.1.2. Rührkesselreaktor	7
2.1.3. Hoch- und Niederdruckabscheider	8
2.2. Modellierung der freien radikalischen (Co-) Polymerisation von Ethen.....	8
2.3. Mechanismus der freien radikalischen (Co-) Polymerisation von Ethen	11
2.3.1. Peroxidinitiiierung.....	11
2.3.2. Sauerstoffinitiiierung.....	11
2.3.3. Kettenwachstum.....	14
2.3.4. Terminierung	16
2.3.5. Transfer zu niedermolekularen Spezies	17
2.3.6. Transfer zum Polymer	18
2.3.7. Reaktionen sekundärer Radikale	20
2.3.8. Terminale Doppelbindungspolymerisation	20
2.4. Kinetische Parameter der Polymerisation und Copolymerisation von Ethen	21
2.4.1. Peroxidinitiiierung.....	21
2.4.2. Sauerstoffinitiiierung.....	22
2.4.3. Wachstum	23
2.4.4. Terminierung	24
2.4.5. Transfer zu niedermolekularen Spezies	26
2.4.6. Transfer zum Polymer	27
2.4.7. Reaktionen sekundärer Radikale	28
2.5. Stoffdaten	30
2.5.1. Wärmekapazität	30
2.5.2. Dichte	31
2.5.3. Viskosität.....	32
2.5.4. Wärmeleitfähigkeit.....	33
2.6. Reaktormodellierung.....	34

2.6.1.	Stoffmengenbilanz.....	34
2.6.2.	Wärmebilanz	35
2.6.3.	Druckbilanz	37
3.	Hybridsimulation.....	38
3.1.	Deterministische Simulation mit <i>Predici</i> [®]	39
3.2.	Stochastische Modellierung der polymeren Mikrostruktur.....	42
3.2.1.	Initialisierung der Makromoleküle.....	43
3.2.2.	Modellierung der Topologie individueller Makromoleküle.....	44
3.2.2.1.	Ethenterminierte Makroradikale	45
3.2.2.2.	Propenterminierte Makroradikale.....	47
3.2.2.3.	Peroxidterminierte Makroradikale	47
3.2.2.4.	Makroperoxidfragmente.....	47
3.2.2.5.	Tote Makromoleküle	47
3.2.2.6.	Sekundäre Makroradikale mit der Radikalfunktionalität am Ethen.....	49
3.2.2.7.	Sekundäre Makroradikale mit der Radikalfunktionalität am Propen.....	51
3.3.	Auswertung der polymeren Mikrostruktur	51
3.3.1.	Vergleich der Mittelwerte.....	51
3.3.2.	Kettenlängenverteilung.....	52
3.3.3.	Kontraktionsfaktoren	53
3.3.4.	Seniority und Priority der Segmente.....	55
3.3.5.	Schnittstelle zur rheologischen Simulation	56
4.	Anwendung des Hybridkonzepts auf technische Polymerisationsprozesse	58
4.1.	Peroxidinitiierte Homopolymerisation von Ethen im Rohrreaktor	58
4.1.1.	Deterministische Prozesssimulation.....	58
4.1.2.	Stochastische Modellierung eines individuellen Makromoleküls	63
4.1.3.	Stochastische Modellierung mehrerer Makromoleküle.....	66
4.2.	Peroxidinitiierte Homopolymerisation von Ethen im Rührkesselreaktor	71
4.2.1.	Stochastische Modellierung der polymeren Mikrostruktur	73
4.2.2.	Rückintegration der topologischen β -Scission in das deterministische Modell...80	
4.3.	Sauerstoffinitiierte Homopolymerisation von Ethen im Rohrreaktor.....	83
4.3.1.	Deterministische Prozesssimulation.....	83
4.3.1.1.	Kinetische Parameter für die Beschreibung der Sauerstoffinititierung	85

4.3.2. Stochastische Modellierung der polymeren Mikrostruktur	89
4.4. Sauerstoffinitiierte Copolymerisation von Ethen und Propen im Rohrreaktor	94
4.4.1. Deterministische Prozesssimulation	94
4.4.1.1. Retardation durch Allylradikale	94
4.4.2. Stochastische Modellierung eines individuellen Makromoleküls	96
4.4.3. Stochastische Modellierung mehrerer Makromoleküle	96
5. Zusammenfassung und Ausblick	102
6. Symbole und Abkürzungen	104
Literaturverzeichnis	106