

---

## Inhalt

---

1..... Einleitung	1
1.1. Motivation	2
1.2. Zielsetzung	3
2..... Theorie	5
2.1. Grundlagen der Polymerisation und der Zersetzung von Ethen-Gemischen unter Hochdruckbedingungen	5
2.1.1. Ethen-Polymerisation	5
2.1.2. Initiatoren	7
2.1.3. Zersetzung von Ethen-Gemischen unter Hochdruckbedingungen	11
2.2. Kinetische Modellierung	14
2.2.1. Modellierung komplexer Polymerisationsnetzwerke	15
2.2.2. Reaktionen unter Hochdruck	16
2.2.3. Grundlagen der Kinetik von Zersetzung in Folge von Polymerisationen	17
2.2.4. Artverwandte Radikalreaktionen	22
3..... Material und Methoden	25
3.1. Geräte und Chemikalien	25
3.2. Vorgehen und Methoden der Experimente	27
3.2.1. Versuchsaufbau	27
3.2.2. Versuchsdurchführung	31
3.2.3. Methodisches Vorgehen der einzelnen Testreihen	33
3.3. Technische und physikalische Daten der Initiatoren	35
3.4. Methoden zur Auswertung der experimentellen Daten	36
4..... Auswertung und Diskussion der experimentellen Daten	38
4.1. Grundlagen der Stabilitätsuntersuchungen: typische Temperaturverläufe, Standardabweichung und Lösungsmitteleinfluss	40
4.1.1. Bearbeiten der Messdaten	40
4.1.2. Bestimmung der Standardabweichung	43
4.1.3. Lösungsmitteleinfluss	45
4.2. Stabilitätsuntersuchungen	52
4.2.1. Auflistung der Experimente	53
4.2.2. Einordnung der Zersetzung in Bezug auf die Initiatorstruktur	55
4.2.3. Untersuchung der Stabilitätsgrenzen	57
4.2.4. Zersetzung verlauf im zeitlichen Überblick	67
4.2.5. Zersetzung bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen	72
4.3. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	77
5..... Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung des Stabilitätsverhaltens von Ethen-Initiator-Mischungen unter Hochdruck	80
5.1. Grundlagen der Modellierung	81
5.1.1. Kinetische Koeffizienten zur Beschreibung der Zersetzung in Folge einer Polymerisation	81
5.1.2. Modellierung des <i>semi</i> -Batch-Reaktors	86
5.2. Stand der Dinge - Literaturüberblick	89
5.3. Anforderungen an das Modell	92
5.4. Modellierung von Zersetzung in Folge einer erhöhten Polymerisationsrate	94

5.4.1.	Modellaufbau	94
5.4.2.	Modellierung einer typischen Polymerisation Anpassung auf die Anlage	96
5.4.3.	Modellierung von separater Polymerisations- und Zersetzungskinetik	100
5.4.4.	Erweiterung um eine temperaturabhängige Kinetik	112
5.4.5.	Modellierung mit separierten Reaktionspfaden und temperaturabhängiger Zersetzungskinetik	114
5.4.6.	Verknüpfen von Polymerisations- und Zersetzungskinetik	120
5.4.7.	Modellierung mit verknüpfter Polymerisations- und Zersetzungskinetik	123
5.5.	Modellvalidierung mittels der Stabilitätsuntersuchungen von Ethen-Mischungen mit den Initiatoren Tx-311, Tx-301, HMCN, DYBP und DHBP	129
5.6.	Zusammenfassung der Modellierung	139
6.....	Ausblick	141
6.1.	Modellierung der Durchmischungsphänomene mittels Strömungsmodellen	141
6.2.	Erweiterung des Reaktionsschemas der Zersetzung	143
7.....	Literaturverzeichnis	146
8.....	Anhang	152
8.1.	Abkürzungsverzeichnis	152
8.2.	Abbildungsverzeichnis	155