

BERECHNUNG DER MOLMASSEVERTEILUNG UND DER VERTEILUNG DER MONOMERARTEN*

R. THIELE und D. HERBRICH

Ingenieurhochschule Köthen und Erdölverarbeitungswerk Schwedt, DDR

Eingegangen am 21. Oktober 1975

Für die Berechnung der Molmassen- und Monomerartenverteilung, die bei der technischen Führung von Copolymerisationen in Rührreaktorkaskaden mit beliebiger Seiteneinspeisung anfallen, werden anwendungsbereite Modelle und Lösungsalgorithmen entwickelt.

Bei der technischen Führung von Copolymerisationen strebt man in immer stärkerem Maße danach, durch eine gezielte Beeinflussung der Produktstruktur, die bei linearen Copolymeren durch die Verteilungsfunktionen der Kettenlängen, der Monomerarten und der Sequenzen festgelegt ist, günstige anwendungstechnische Eigenschaften zu erreichen. Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Modellierung der Verteilungsfunktionen der Kettenlängen (Molmassenverteilung) und der Monomerarten für eine Rührkesselkaskade mit Zwischeneinspeisung. Über die Berechnung des mittleren Polymerisationsgrades und der mittleren Zusammensetzung des Copolymeren wird in² berichtet. Auf diese Arbeit wird im weiteren mehrfach zurückgegriffen.

Reaktormodell zur Berechnung der Verteilung der aktiven Polymeren

Das Schema des r -ten Tanks der Kaskade ist in Abb. 1, Teil I (ref.¹) dargestellt. Das Reaktionsschema einer radikalischen Copolymerisation ist in Tabelle I (ref.¹) enthalten. Mit den in Teil I¹ aufgeführten, in der Copolymerisationskinetik gebräuchlichen Konstantenkombinationen ergeben sich für die Produkte der beiden aktiven Polymerarten der Kettenlänge j mit den zugehörigen Wachstumskonstanten² folgende Komponentenbilanzen für den r -ten Tank

$$\begin{aligned} (P_{j-1,r} - P_{jr}) r_{ar} A_r + Q_{j-1,r} A_r = P_{jr} (B_r + S_r (\varepsilon_{aar} r_{ar} + \varepsilon_{abr}) + \\ + P_{Tr} \delta_{ar}^2 r_{ar}^2 + Q_{Tr} \varphi_r \delta_{ar} \delta_{br} r_{ar} r_{br}) \end{aligned} \quad (1)$$

* II. Mitteilung in der Reihe Mathematische Modellierung von radikalischen Copolymerisationen in Rührkesselkaskaden; I. Mitteilung: diese Zeitschrift 41, 3724 (1976).

mit $P_{jr} = k_{pab}P'_{jr}$, $P_{Tr} = k_{pab}P'_{Tr}$

$$\begin{aligned} (Q_{j-1,r} - Q_{jr})r_{br}B_r + P_{j-1,r}B_r = Q_{jr}(A_r + S_r(\varepsilon_{bbr}r_{br} + \varepsilon_{bar}) + \\ + Q_{Tr}\delta_{br}^2r_{br}^2 + P_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br}) \end{aligned} \quad (2)$$

mit $Q_{jr} = k_{pba}Q'_{jr}$, $Q_{Tr} = k_{pba}Q'_{Tr}$ bzw.

$$P_{jr} = a_1P_{j-1,r} + b_1Q_{j-1,r} \quad (3)$$

$$Q_{jr} = a_2P_{j-1,r} + b_2Q_{j-1,r} \quad (4)$$

mit

$$a_1 = r_aA_r/PN_r, \quad a_2 = B_r/QN_r, \quad b_1 = A_r/PN_r, \quad b_2 = r_bB_r/QN_r \quad (5)$$

und

$$PN_r = r_{ar}A_r + B_r + P_{Tr}\delta_{ar}^2r_{ar}^2 + Q_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br} + S_r(\varepsilon_{aar}r_{ar} + \varepsilon_{abr}), \quad (6)$$

$$QN_r = r_{br}B_r + A_r + Q_{Tr}\delta_{br}^2r_{br}^2 + P_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br} + S_r(\varepsilon_{bbr}r_{br} + \varepsilon_{bar}).$$

Diese Bilanzen der aktiven Polymerarten gelten für die Kettenlängen $j = 2, 3, \dots$ und den Fall der Gültigkeit des Bodensteinprinzips, das beim kontinuierlichen stationären Tank zu einer Vernachlässigung des konvektiven Transports der aktiven Zwischenprodukte führt³. Die Komponentenbilanzen für die übrigen Stoffe sind in² dargestellt.

Wendet man die kontinuierliche Variablentechnik nach Zemmann und Amundson⁴ zur Berechnung der Konzentrationen P_{jr} und Q_{jr} als Funktion von j an, so erhält man das Differentialgleichungssystem

$$dP_{jr}/dj = a_{11r}P_{jr} + a_{12r}Q_{jr}, \quad (7)$$

$$dQ_{jr}/dj = a_{21r}P_{jr} + a_{22r}Q_{jr} \quad (8)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_{11r} = -[B_r + P_{Tr}\delta_{ar}^2r_{ar}^2 + S_r(\varepsilon_{aar}r_{ar} + \varepsilon_{abr}) + Q_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br}]/PN_r, \\ a_{12r} = A_r/PN_r, \quad a_{21r} = B_r/QN_r, \end{aligned} \quad (9)$$

$$a_{22r} = -[A_r + Q_{Tr}\delta_{br}^2r_{br}^2 + S_r(\varepsilon_{bbr}r_{br} + \varepsilon_{bar}) + P_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br}]/QN_r.$$

Numerische Probleme bei der Berechnung der Verteilung der aktiven Polymeren
Die Eigenwerte dieses Gleichungssystems lauten

$$\begin{aligned}\lambda_{1r} &= K_{1r} - (K_{1r}^2 + a_{12r}a_{21r} - a_{11r}a_{22r})^{1/2}, \\ \lambda_{2r} &= K_{1r} + (K_{1r}^2 + a_{12r}a_{21r} - a_{11r}a_{22r})^{1/2}\end{aligned}\quad (10)$$

mit

$$K_{1r} = 1/2(a_{11r} + a_{22r}). \quad (11)$$

Man kann beweisen, daß die Eigenwerte stets negativ sind. Zur Lösung des Systems macht man folgenden Ansatz⁴

$$P_{jr} = \sum_{i=1}^2 c_{1ir} \exp(\lambda_{ri}j), \quad Q_{jr} = \sum_{i=1}^2 c_{2ir} \exp(\lambda_{ri}j). \quad (12)$$

Die vier Konstanten c_{jir} sind durch das Gleichungssystem (7) und (8) und die Randbedingungen

$$\begin{aligned}P_{1r} &= c_{11r} \exp \lambda_{1r} + c_{12r} \exp \lambda_{2r}, \\ Q_{1r} &= c_{21r} \exp \lambda_{1r} + c_{22r} \exp \lambda_{2r}\end{aligned}\quad (13)$$

eindeutig bestimmt. Einsetzen der Randbedingungen in das Differentialgleichungssystem liefert die restlichen zwei Beziehungen:

$$\begin{aligned}(a_{11r} - \lambda_{1r}) c_{11r} + a_{12r}c_{21r} &= 0, \\ (a_{22r} - \lambda_{2r}) c_{22r} + a_{21r}c_{12r} &= 0.\end{aligned}\quad (14)$$

Der durch Integration von (12) erhaltene Wert der aktiven Polymeren $P_{Tr} = \sum_{i=1}^{\infty} P_{jr}$ und $Q_{Tr} = \sum_{i=1}^{\infty} Q_{jr}$ weicht von dem auf kinetischer Grundlage (siehe²) berechneten wesentlich ab. Zur Auffindung des Fehlers wurden folgende Untersuchungen angestellt:

Für verschiedene r_a/r_b -Werte wurde der Verlauf der aktiven Polymeren als Funktion der Kettenlänge j nach (1) und (2) berechnet und dabei folgende Resultate erhalten:

1. Bei geringen Kettenlängen bis etwa maximal 20 braucht es nicht zu einem monotonen Abfall der Konzentrationen der aktiven Polymeren mit wachsender Molekülgröße zu kommen, so daß der Ansatz (12) gar nicht gelten kann (Abb. 1). Hier zeigt es sich, daß bei großen Unterschieden in den Eingangskonzentrationen und kleinen r -Werten (kleiner 1) sich eine geringe Konzentration von P_1 gegenüber Q_1 einstellt (oder umgekehrt). Das aktive Polymere P_2 wird aber nach der Beziehung

$$P_{2r} = a_{1r}P_{1r} + a_{2r}Q_{1r} \quad (15)$$

mit $r_{ar} = a_{1r}/a_{2r}$ gebildet. Daraus folgt, daß der Einfluß der Konzentration Q_1 auf die Bildung von P_2 größer ist als der der Konzentration P_1 . Es wird also eine relativ hohe Konzentration von P_2 zu erwarten sein. Für Q_2 gilt das umgekehrte. Die Konzentration von Q_2 wird vor allem durch die von P_1 bestimmt.

Weiter sind die mit Hilfe von (12) berechneten Konzentrationen der aktiven Polymeren P_{jr} und Q_{jr} zu gering.

2. Es wurde versucht, durch Änderungen der Randbedingungen das Gebiet des „Einschwingvorganges“ zu umgehen. Wir wählten

$$P(j)_r = P_{jr}, \quad Q(j)_r = Q_{jr}, \quad (16)$$

mit $j > 1$.

Es zeigte sich, daß der P_{Tr} -Wert für die Totalkonzentration der aktiven Polymeren, der durch Integration erhalten wurde, immer noch wesentlich zu klein war.

Als weitere Möglichkeit untersuchten wir einen Angleich an die nach² berechneten $P_{T,r}$ - und $Q_{T,r}$ -Werte anstelle der Randbedingungen (13) bzw. (16). Die Konzentrationswerte der aktiven Polymeren P_j und Q_j waren in diesem Fall für kleine Kettenlängen zu groß und für große Kettenlängen zu klein, so daß die weitere Rechnung ebenfalls unbrauchbar wurde.

3. Aus den genannten Tatsachen folgt, daß die nach der kontinuierlichen Variablentechnik berechneten Eigenwerte zu klein sind. Wir versuchten deshalb in einem Testprogramm, die Eigenwerte λ_{ir} sowie die Koeffizienten c_{jir} so zu wählen, daß sie den

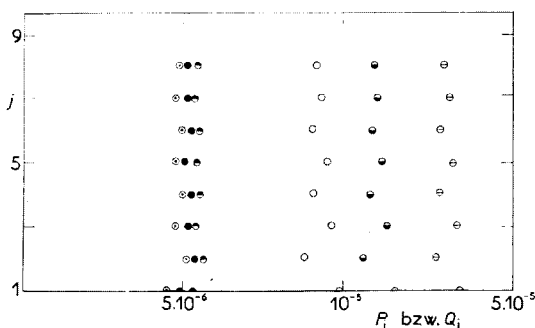


ABB. 1

Konzentrationsverlauf der aktiven Polymeren P_{jr} und Q_{jr} als Funktion der Kettenlänge j Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 3$, $Z_2 = Z_3 = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $I_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $\odot Q_{j1}$, $\bullet Q_{j2}$, $\circ Q_{j3}$, $\ominus P_{j1}$, $\bullet P_{j2}$, $\odot P_{j3}$.

berechneten Verlauf der aktiven Polymeren P_j und Q_j möglichst gut wiedergaben. Es stellte sich heraus, daß beide λ -Werte etwa gleich groß zu wählen waren. Es kam zur Differenzbildung fast gleich großer Zahlen und der Stellenverlust machte sich trotz der hohen Stellenzahl des Automaten bemerkbar. Prinzipiell kann man diese Methode zur Lösung des Problems heranziehen, wobei allerdings der Zeitaufwand zum Auffinden der Konstanten sehr groß ist.

4. Die Erkenntnis, daß die Konzentration der aktiven Polymeren exponentiell von der Kettenlänge abhängt, berücksichtigten wir mit einem neuen Ansatz. Man kann die Konzentration der aktiven Polymeren, die sich in dem „Einschwinggebiet“ befinden, zumindest näherungsweise durch eine e -Funktion beschreiben. Die Schwierigkeiten, die sich durch das Lösen der transzendenten Gleichungen zur Bestimmung der Eigenwerte λ bei dem mehrgliedrigen Ansatz ergaben, kann man dadurch umgehen, daß man für die aktiven Polymeren P_j und Q_j jeweils einen eingliedrigen Ansatz der Form

$$P_{jr} = c_{1r} \exp(\lambda_{1r} j), \quad Q_{jr} = c_{2r} \exp(\lambda_{2r} j) \quad (17)$$

angewendet. Die Konstanten c_{1r} und λ_{1r} bzw. c_{2r} und λ_{2r} werden aus folgenden Randbedingungen bestimmt

$$\begin{aligned} P_{m^+r} &= c_{1r} \exp(\lambda_{1r} m^+), & P_{Tr} &= -c_{1r}/\lambda_{1r}, & Q_{m^+r} &= c_{2r} \exp(\lambda_{2r} m^+), \\ Q_{Tr} &= -c_{2r}/\lambda_{2r}. \end{aligned} \quad (18)$$

Auch hier muß man iterativ vorgehen. Als Methode eignet sich das Einschachtelungsverfahren. P_{m^+r} und Q_{m^+r} sind die Konzentrationen der aktiven Polymeren der Kettenlänge m^+ . Die Kettenlänge m^+ muß man genügend groß wählen, so daß man sich außerhalb des Einschwinggebietes befindet, z.B. $m^+ = 50$. P_{Tr} und Q_{Tr} können nach der in² beschriebenen Methode bestimmt werden. Die Richtigkeit dieser z.T. statistischen Vorgehensweise wurde wie folgt geprüft: a) Der aus der Molmassenverteilung ermittelte mittlere Polymerisationsgrad stimmt mit dem aus der Brutto-kinetik nach² ermittelten überein. b) Die Fläche unter der berechneten Molmassenverteilung muß exakt 1 betragen.

5. Der folgende Weg zur Berechnung der Konzentrationsverläufe der aktiven Polymeren ist bei Benutzung von Großrechenanlagen mit genügender interner Speicherkapazität jedoch zweckmäßiger. Man berechnet mit den Rekursionsformeln (1) und (2) die Konzentrationen der aktiven Polymeren sukzessive bis zur Kettenlänge j_0 (z.B. $j_0 = 500$). Aus dem Verhältnis der Konzentrationen der aktiven Polymeren der Kettenlängen j_n ($j_n < j_0$) und j_0 kann man die Eigenwerte bestimmen. Sowohl j_n als auch j_0 müssen sich außerhalb des „Einschwinggebietes“ befinden. Weiterhin muß die Differenz zwischen j_n und j_0 sehr groß sein. Es zeigte sich, daß man unab-

hängig von der Wahl der Reaktionspartner mit $j_n = 50$, $j_0 = 500$ sehr gute Ergebnisse erzielt. Die auf dieser Grundlage aufgebaute Berechnungsprozedur zeichnet sich neben einer außerordentlich hohen Genauigkeit durch einen minimalen Rechenaufwand aus.

Berechnung der Molmassenverteilung

Die Beschreibung der Konzentrationen der aktiven Polymeren durch eine analytische Funktion ermöglicht es, die Konzentration der toten Polymeren und damit die Molmassenverteilung zu berechnen. Für die toten Polymeren der Kettenlänge j gilt die folgende Bilanzgleichung

$$M_{jr} = z_r M_{j,r-1} + t_r \left(\frac{1}{2} (\delta_{ar}^2 r_{ar}^2) \sum_{i=1}^{j-1} P_{ir} P_{j-i,r} + \frac{1}{2} (\delta_{br}^2 r_{br}^2) \sum_{i=1}^{j-1} Q_{ir} Q_{j-i,r} + \right. \\ \left. + \varphi_r \delta_{ar} \delta_{br} r_{ar} r_{br} \sum_{i=1}^{j-1} Q_{i,r} P_{j-1,r} + P_{jr} S_r (\varepsilon_{aar} r_{ar} + \varepsilon_{abr}) + \right. \\ \left. + Q_{jr} S_r (\varepsilon_{bbr} r_{br} + \varepsilon_{bar}) \right). \quad (19)$$

Die Summen werden entsprechend der Euler-Mc Laurin-Beziehung durch Integrale angenähert. Dabei ist zu beachten, daß bei der Näherung

$$\sum_{i=1}^{j-1} Q_{ir} P_{j-i,r} \approx \int_{i=1}^j Q(i)_r P(j-i)_r di = c_{1r} c_{2r} \int_{i=1}^j \exp(\lambda_{1r}(j-i)) \exp(\lambda_{2r}i) di \quad (20)$$

die Integration infolge Stellenverlustes für numerische Zwecke unbrauchbar ist. Es wurde deshalb die für unsere Rechnung zulässige Mittelwertbildung

$$\int_{i=1}^j \exp(\lambda_{1r}(j-i)) \exp(\lambda_{2r}i) di \simeq (j-1)/2 (\exp(\lambda_{1r}j) + \exp(\lambda_{2r}j)) \quad (21)$$

benutzt. Ähnlich wurde bei allen Integrationen über das Kreuzprodukt $P(j-i)Q(i)$ verfahren.

Die Molmassenverteilung berechnet sich nach der Beziehung

$$y_{jr} = j \dot{V}_r M_{jr} / \left[\sum_{i=1}^r \dot{V}_i^0 (A_i^0 + B_i^0) - (A_r + B_r) \dot{V}_r \right]. \quad (22)$$

Um bei der Berechnung der Molmassenverteilung nicht auf die Einzelkonstanten der Elementarreaktionen zurückgreifen zu müssen, wurden in (22) die aktiven Polymeren

nicht berücksichtigt. Der Fehler ist bei radikalischen Polymerisationen im allgemeinen sehr gering.

Als Berechnungsbeispiel wird der Einfluß des Parameters φ auf die Molmassenverteilung gezeigt. Die benutzten Geschwindigkeitskonstanten sind in² enthalten. In der Copolymerisationskinetik werden häufig alle Nichtidealitäten dieser komplizierten Prozesse dem Parameter φ zugeordnet. Abb. 2 zeigt, wie sich mit zunehmenden φ -Werten die Molmassenverteilung nach niederen Kettenlängen hin verschiebt.

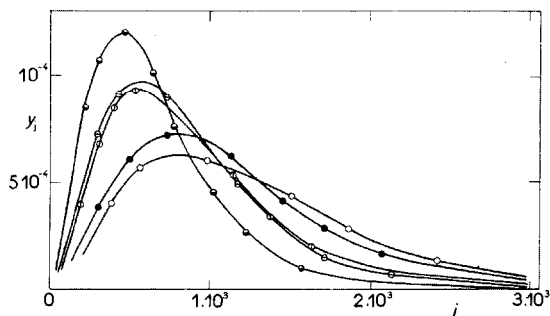


ABB. 2

Abhängigkeit der Molmassenverteilung vom Copolymerisationsparameter φ

Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 3$, $Z_2 = Z_3 = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $I_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $\ominus \varphi = 50$, $\circ \varphi = 25$, $\oplus \varphi = 20$, $\bullet \varphi = 5$, $\circ \varphi = 1$.

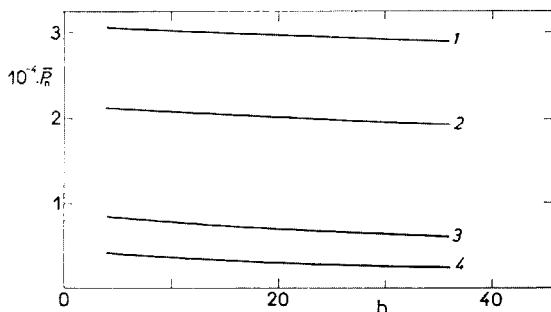


ABB. 3

Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Verweilzeit

Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$.

$1 J_0^1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $2 J_1^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $3 J_1^0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $4 J_1^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Durch analoge numerische Rechnungen zeigt sich, daß sich die Molmassenverteilung des Copolymeren sehr stark über die Variation der Zwischeneinspeisung und Kesseltemperaturen ändert. Dagegen ist die Abhängigkeit der Molmassenverteilung von der mittleren Verweilzeit gering, was aus Abb. 3 und 4 anhand der entsprechenden Abhängigkeiten des mittleren Polymerisationsgrades und der Varianz der Molmassenverteilung hervorgeht.

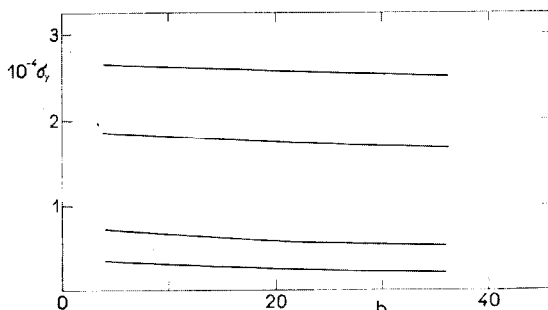


ABB. 4

Abhängigkeit der Varianz der Molmassenverteilung von der mittleren Verweilzeit
Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$.

Von oben nach unten: $J_1^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

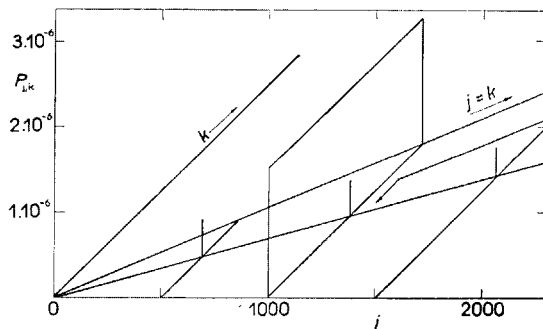


ABB. 5

Verteilung der Monomerarten in Copolymeren

Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 6 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Rhomboidische Fläche: Ausschnittsvergrößerung in Abb. 6; Mit Pfeil bezeichnete Gerade: Mittlere K-Elementen-Anzahl.

Reaktormodell zur Berechnung der Verteilung der Monomerarten

Die Verteilungsfunktion der Monomerarten in einem binären Copolymeren, die die anwendungstechnischen Eigenschaften des Kunststoffes wesentlich beeinflusst, gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein Makromolekül mit j Bausteinen k Bausteine der Monomerart A und demzufolge $j - k$ Bausteine der Monomerart B besitzt (Abb. 5).

Bereits von Zeman und Amundson⁴ wurden für ein ähnliches Reaktionsmodell Berechnungsgrundlagen für eine Rührkesselkaskade entwickelt. Es zeigt sich jedoch, daß die dort angegebenen Rekursionsformeln bei großen Polymerisationsgraden (>200) selbst bei Benutzung großer Rechenanlagen zu zeitaufwendig sind.

Aus dem Reaktionsschema und dem Reaktormodell folgen bei Anwendung des Bodensteinprinzips für den r -ten Tank^{2,3} die Stoffbilanzen für die aktiven Polymeren der Kettenlänge j ($j > 1$) mit k A-Bausteinen in der Kette ($k \leq j$)

$$P(j, k)_r = a_{1r}P(j-1, k-1)_r + b_{1r}Q(j-1, k-1)_r, \quad (23)$$

$$Q(j, k)_r = a_{2r}P(j-1, k)_r + b_{2r}Q(j-1, k)_r, \quad (24)$$

mit

$$a_{1r} = r_{ar}A_r/PN_r, \quad a_{2r} = B_r/QN_r, \quad b_{1r} = A_rPN_r, \quad b_{2r} = r_{br}B_r/QN_r \quad (25)$$

und

$$PN_r = r_{ar}A_r + B_r + P_{Tr}\delta_{ar}^2r_{ar}^2 + Q_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br} + S_r(\varepsilon_{aar}r_{ar} + \varepsilon_{abr}), \quad (26)$$

$$QN = r_{br}B_r + A_r + Q_{Tr}\delta_{br}^2r_{br}^2 + P_{Tr}\varphi_r\delta_{ar}\delta_{br}r_{ar}r_{br} + S_r(\varepsilon_{bbr}r_{br} + \varepsilon_{bar}).$$

Entsprechend gelten für die aktiven Polymeren der Kettenlänge 1 die Stoffbilanzen

$$P(1,1)_r = (k_{ir}f_{ar}I_r)/PN_r, \quad Q(1,0)_r = (k_{ir}f_{br}I_r)/QN_r \quad (27), (28)$$

sowie entsprechend der Definition der Molmassenverteilung

$$P(j, 0) = 0, \quad Q(j, j) = 0. \quad (29), (30)$$

Für eine effektive numerische Berechnung der Verteilung der monomerarten ist es notwendig, die Konzentrationsverläufe $P(j, k)$ und $Q(j, k)$ für ein gegebenes j als Funktion von k durch stetige Funktionen beschreiben zu können. Die Berechnung nach den Rekursionsformeln (23) und (24) hat gezeigt, daß man annehmen kann, daß die Monomerbausteine für jede bestimmte Kettenlänge als normalverteilt angesehen werden können (Abb. 6). Wir machen deshalb folgenden Ansatz

$$P(j, k)_r = f_1(j)_r[\sigma_{1r}(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp[-(k - m_{1r})^2/2\sigma_{1r}^2], \quad (31)$$

$$Q(j, k)_r = f_2(j)_r [\sigma_{2r}(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp [-(k - m_{2r})^2 / 2\sigma_{2r}^2]. \quad (32)$$

Es konnte in jedem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen dem Mittelwert der Normalverteilung und der Kettenlänge festgestellt werden. Die Varianz ist der Quadratwurzel der Kettenlänge proportional (Abb. 7):

$$m_{ir} = b_{ir}j, \quad \sigma_{ir} = a_{ir}(j)^{1/2}. \quad (33), (34)$$

Die Konstanten a_{ir} und b_{ir} kann man wie folgt bestimmen:

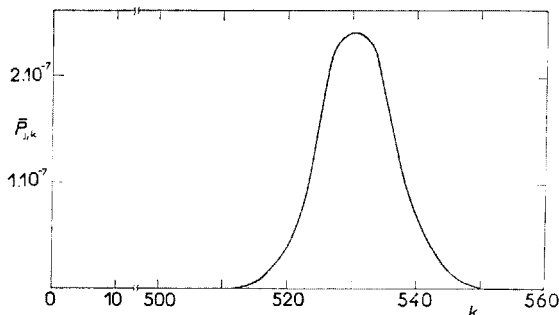


ABB. 6

Verteilung der Monomerarten in Copolymeren

Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 6 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

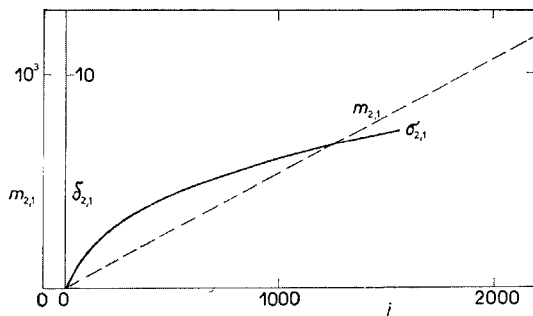


ABB. 7

Abhängigkeit des Mittelwertes und der Varianz der Verteilung der Elemente A im Copolymeren von der Kettenlänge j

Styrol(A)-Acrylnitril(B)-AIBN(I)

$T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 6 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $J_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $m = bj$, $\sigma = a(j)^{1/2}$, ($a = 0,188$, $b = 0,53$).

1. Berechnung der $P(j, k)_r$ - und $Q(j, k)_r$ -Konzentrationen bis zur Kettenlänge j^+ nach den Rekursionsformeln (23) und (24). 2. Berechnung des Mittelwertes und der Varianz für die Kettenlänge j^+ nach den Beziehungen

$$m_{ir} = \sum_{k=0}^j \frac{kX(j, k)_r}{\sum_{k=0}^j X(j, k)_r} \quad (35)$$

$$\sigma_{ir} = \left(\frac{\sum_{k=0}^j k^2 X(j, k)_r}{\sum_{k=0}^j X(j, k)_r} - m_{ir}^2 \right)^{1/2} \quad (36)$$

mit $X = P$ für $i = 1$, $X = Q$ für $i = 2$. 3. Bestimmung der Konstanten a und b aus (33) und (34): Die Proportionalitätskonstanten $f_{1r}(j)$ und $f_{2r}(j)$ aus den Gleichungen (31) und (32) können durch Integration über alle Elemente X für eine feste Kettenlänge bestimmt werden. Man erhält

$$P(j)_r = c_{1r} \exp(\lambda_{1r}j) \approx \int_{k=1}^j P(j, k)_r dk \approx \int_{k=-\infty}^{\infty} P(j, k)_r dk = f_{1r}(j)_r, \quad (37)$$

$$Q(j)_r = c_{2r} \exp(\lambda_{2r}j) \approx \int_{k=1}^j Q(j, k)_r dk \approx \int_{k=-\infty}^{\infty} Q(j, k)_r dk = f_{2r}(j)_r. \quad (38)$$

Die aktiven Polymeren lassen sich mithin durch folgende Gleichungen beschreiben

$$P(j, k)_r = c_{1r} [\sigma_{1r}(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp(\lambda_{1r}j) \exp[-(k - m_{1r})^2/2\sigma_{1r}^2], \quad (39)$$

$$Q(j, k)_r = c_{2r} [\sigma_{2r}(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp(\lambda_{2r}j) \exp[-(k - m_{2r})^2/2\sigma_{2r}^2]. \quad (40)$$

Durch die Benutzung der Euler-Mc-Laurin-Beziehung und Substitution der diskreten Veränderlichen $P(j, k)$ und $Q(j, k)$ durch kontinuierliche Funktionen ist es möglich, die Schwierigkeiten der begrenzten internen Speicherkapazität der Rechenanlagen zu umgehen und die Konzentration der toten Polymeren $M(j, k)$ und damit die Verteilung der Monomerarten zu berechnen. Für das tote Polymer der Kettenlänge j mit k Elementen A gilt folgende Stoffbilanz

$$\begin{aligned} & M(j, k)_r - z_r M(j, k)_{r-1} = \\ & = \bar{r}_r [1/2\delta_{ar}^2 r_{ar}^2 \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{s=\max(1, k+1-j)}^{\min(k-1, l)} P(l, s)_r P(j-1, k-s)_r] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 1/2\delta_{br}^2 r_{br}^2 \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{s=\max(0, l+k+1-j)}^{\min(k, l-1)} Q(l, s)_r Q(j-1, k-s)_r + \\
 & + \varphi_r \delta_{ar} \delta_{br} r_{ar} r_{br} \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{s=\max(0, k+1-j)}^{\min(k-1, l-1)} Q(l, s)_r P(j-1, k-s)_r + \\
 & + (\varepsilon_{aar} r_{ar} + \varepsilon_{abr}) S_r P(j, k)_r + (\varepsilon_{bbr} r_{br} + \varepsilon_{bar}) S_r Q(j, k)_r. \quad (41)
 \end{aligned}$$

Wir setzen voraus, daß die mittlere Kettenlänge groß ist und deshalb die Summe durch Integrale angenähert werden darf. Das Gebiet, über das sich das erste Doppelintegral erstreckt, ist in Abb. 8 dargestellt. Man kann die Integralgrenzen vertauschen und erhält

$$\int_{l=1}^{j-1} \int_{s=\max(1, k+1-j)}^{\min(k-1, l)} = \int_{s=1}^{k-1} \int_{l=s}^{s+j-k}. \quad (42)$$

Der Massenanteil der Polymeren mit j Bausteinen, von denen k A-Elemente sind, errechnet sich am Austritt des r -ten Tanks nach

$$y(j, k)_r = j \dot{V}_r M(j, k)_r / \left[\sum_{i=1}^r \dot{V}_i^0 (A_i^0 + B_i^0) - (A_r + B_r) \dot{V}_r \right]. \quad (43)$$

Dabei wurde der Anteil der aktiven Polymeren nicht berücksichtigt, was bei radikalischen Copolymerisationen im allgemeinen zutrifft. Zur Berechnung der Verteilung der Monomerarten sind demnach nur die gleichen kinetischen Informationen notwendig wie zur Berechnung der Teilumsätze, der mittleren Zusammensetzung und der mittleren Kettenlänge².

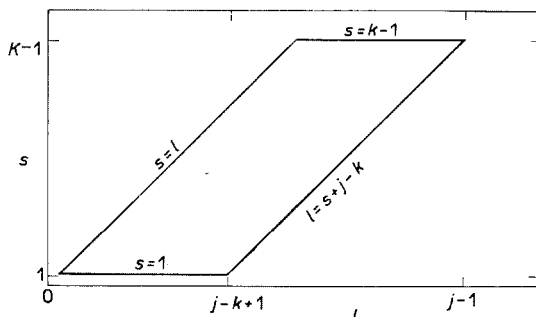


ABB. 8

Integrationsbereich zur Bestimmung der toten Polymeren $M(j, k)$

Wenngleich heute Messungen der Verteilung der Monomerarten außerordentlich aufwendig und ungenau sind, lassen derartige Berechnungen wichtige Schlußfolgerungen für gezielte Beeinflussung der Struktur der Copolymeren zu, da zur Modellierung keine zusätzlichen Informationen gegenüber der Berechnung der Mittelwerte nötig sind. Die Reaktormodelle beinhalten als Grenzfälle den stationären Rührkessel und das ideale stationäre Strömungsrohr.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

A	Konzentration des Monomeren A
B	Konzentration des Monomeren B
I	Initiatorkonzentration
K_1	Koeffizient nach Gleichung (11)
M_j	Konzentration der toten Polymeren der Kettenlänge j
M_T	Totalkonzentration der toten Polymeren
P_j'	Konzentration der aktiven Polymeren der Kettenlänge j mit A am aktiven Zentrum
P_j	Produkt aus der aktiven Polymerkonzentration und der Wachstumskonstante
P_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
P_T'	Totalkonzentration der aktiven Polymeren mit A am aktiven Zentrum
P_T	Produkt aus der Totalkonzentration der aktiven P-Polymeren und der Wachstumskonstante
PN	Abkürzung nach (6)
Q_j'	Konzentration der aktiven Polymeren der Kettenlänge j mit B am aktiven Zentrum
Q_j	Produkt aus der Konzentration der aktiven Q_j -Polymeren und der Wachstumskonstante
Q_T'	Totalkonzentration der aktiven Polymeren mit B am aktiven Zentrum
Q_T	Produkt aus der Totalkonzentration der aktiven Q-Polymeren und der Wachstumskonstante
QN	Abkürzung nach (6)
R	Initiatorzerfallsprodukt
R	Kesselanzahl
S	Lösungsmittelkonzentration
T	Temperatur
U	Umsatz
V	Volumen
a_1, a_2	Koeffizienten in Gl. (5)
a_{11}, a_{12}	Koeffizienten in Gl. (7)
a_{21}, a_{22}	Koeffizienten in Gl. (8)
b_1, b_2	Koeffizienten in Gl. (5)
c	Konzentration
\bar{c}	Konzentration nach der Seiteneinspeisung
c_1, c_2	Koeffizienten in Gl. (12) bzw. (17)
f_a, f_b	Ausbeutefaktoren
j	Kettenlänge
k	Geschwindigkeitskonstante
m^+	bestimmter Wert der Kettenlänge ($j = 50$)
m	Mittelwert der Monomerartenverteilung
r	Copolymerisationsparameter (Verhältnis zweier Wachstumskonstanten)

t	Verweilzeit
\dot{V}	Volumendurchsatz
y_j	differentielle Molmassenverteilung
$y(j, k)$	differentielle Verteilung der Monomerarten
$\delta, \varepsilon, \varphi$	Konstantenkombination nach Tabelle II
σ_y	Varianz der Molmassenverteilung
λ_1, λ_2	Eigenwerte, siehe Gl. (10)

Untere Indizes

a	Reaktion mit dem aktiven Zentrum a
aa	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum A und dem Monomeren A oder zwei aktiven Zentren A
ab	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum A und dem Monomeren B oder einem aktiven Zentrum B
b	Reaktion mit dem aktiven Zentrum b
ba	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum B und dem Monomeren A oder einem aktiven Zentrum A
bb	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum B und dem Monomeren B oder zwischen zwei aktiven Zentren B
ges	Gesamtwert
i	Initiatorstart, ein beliebiger Kessel der Kaskade
j	Kettenlänge
k	Laufzahl für die Kessel der Kaskade
m^+	bestimmter Wert der Kettenlänge ($m^+ = 50$)
n	Zahlenmittel
p	Wachstumsreaktion
r	ein bestimmter Kessel der Kaskade
s	Lösungsmittelübertragung
t	Kombinationsabbruch
T	Totalkonzentrationswert

Obere Indizes

o	Zulauf
---	--------

LITERATUR

1. Cham G. E.: *Copolymerisation*. Verlag Chemie, Moskau 1971.
2. Thiele R., Herbrich D.: diese Zeitschrift 41, 3724 (1976).
3. Thiele R., Herbrich D., Fischmann J.: Chem. Tech. (Leipzig). 22, 8, 455 (1970).
4. Zemann R. J., Amundson N. R.: A. I. Ch. E. J. 9, 297 (1963).