15 Simulation der Konzentration-Zeit-Kurven mit Hilfe des Simulationspakets für Polymerreaktionen "PREDICI"

Die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven können über das Simulationspaket für Polymerreaktionen "PREDICI" simuliert werden. Dabei können die Geschwindigkeitskonstanten über das Modul "Parameterabschätzung" angepaßt werden. Für die Simulationen wurden folgende, für eine radikalische Polymerisation typische Reaktionsgleichungen verwendet.

1. Als Startreaktion für die Polymerisation wurde der einfache Initiatorzerfall mit der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i und dem Radikalausbeutefaktor f gewählt. Ein eventuell auftretender Prozeß der Selbstinitiierung des Monomers oder eine Initiierung durch andere Substanzen im Monomer oder im Lösungsmittel wurde nicht berücksichtigt.

$$I-I \xrightarrow{k_i} 2\,I\cdot$$

$$I\cdot + M \xrightarrow{\text{Ausbeutefaktor f}} P_j\cdot$$

2. Das Kettenwachstum mit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p wurde mit Hilfe folgender Reaktionsgleichung beschrieben. Es finden weder Additionen von Monomerenpaaren noch andere Reaktionen, welche das Kettenwachstum beeinflussen, statt.

$$P_j\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{j+1}\cdot$$

Als Kettenabbruch wurde nur die Rekombination der Polymerradikale mit der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t verwendet, da dieser Abbruch sich nicht kinetisch von dem Abbruch durch die Disproportionierung unterscheiden läßt. Das Verhältnis von Rekombination zu Disproportionierung wirkt sich vor allem auf die Polymerkettenlänge aus. Da die Disproportionierung eine relativ hohe Aktivierungsenergie im Vergleich zur Rekombination hat, sollte diese vor allem bei höheren Temperaturen stattfinden. Ein Gel- oder Glaseffekt wird auch bei sehr hohen Umsätzen nicht berücksichtigt.

$$P_j \cdot + P_i \cdot \xrightarrow{k_t} P_{j+i}$$

Die Differentialgleichung für das Monomer, welche diese Reaktionsgleichungen beschreibt, lautet:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_i^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \cdot [\frac{f}{k_t}]^{0,5} \qquad (34)$$

Um diese Gleichung mit Hilfe des Simulationspaketes für Polymerreaktionen "PREDICI" zu lösen, wurden die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Konzentrations-Zeit-Wertepaare in einen Meßdatenfeil eingegeben. Da dieses Differentialgleichungssystem unendlich viele Lösungen besitzt, konnten mit Hilfe des Simulationspaketes "PREDICI" über die Parameterabschätzung keine absoluten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Versuche mit sehr hoher bzw. niedriger Initiatoranfangskonzentration wurden nicht simuliert, da bei diesen Versuchen mit zu großen Einwaagefehlern bzw. mit einem durch die Polymerreaktion induzierten Zerfall gerechnet werden mußte. Folgende Versuche wurden für die Simulation ausgewählt.

Meßreihe	$c_{(HEMA)}$ [mol·L^{-1}]	$c_{(Initiator)}$ [mmol·L^{-1}]
1	1,14	16,55
1	1,14	9,28
1	1,14	4,15
2	0,57	16,64
2	0,57	9,28
2	0,57	4,17
4	0,30	16,51
4	0,30	9,37
4	0,30	4,13

Tab. 15.1: Zur Simulation mit Predici verwendete Meßreihen in Ethanol bei 60°C und die verwendeten Initiator- und Monomerkonzentrationen

Die Parameterabschätzung wurde mit einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i von 2,967 $\cdot 10^{-7}$ sec^{-1}, einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von 3513 $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ /30/ (PLP), einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 und einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $1{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ gestartet. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante diente die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t. Es ergaben sich bei der Parameteranpassung folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

Initiatorzerfalls-geschwindigkeits-konstante k_i	Radikalaus-beutefaktor f	Wachstums-geschwindigkeits-konstante k_p	Abbruchgeschwindig-keitskonstante k_t	Simula-tions-fehler
$1{,}78 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}	0,50	3513 $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	$9{,}784 \cdot 10^7$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	18,93 %

Tab. 15.2: Ergebnisse der ersten Parameterabschätzung

Die Simulation dieses Datensatzes ergab die beste Anpassung mit einem Fehler von 18,93%. Bei zusätzlicher Freigabe des Radikalausbeutefaktors und / oder der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ergab sich keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten. Falls alle Geschwindigkeitskonstanten zur Anpassung freigegeben wurden, veränderten sich die Werte wie folgt:

Initiatorzerfalls-geschwindigkeits-konstante k_i	Radikalaus-beutefaktor f	Wachstumsge-schwindigkeits-konstante k_p	Abbruchgeschwindig-keitskonstante k_t	Simula-tions-fehler
$1{,}66 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}	0,518	3978 $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	$1{,}212 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	18,82 %

Tab. 15.3: Ergebnisse der zweiten Parameterabschätzung

Die Simulation dieses Datensatzes ergab die beste Anpassung mit einem Fehler von 18,82% bei Freigabe aller Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dies nur beispielhafte Lösungen dieses Differentialgleichungssystems sind. Mit anderen Startwerten ergeben sich andere Lösungen mit etwa dem gleichen Simulationsfehler. Die aus der Parameterabschätzung erhaltenen Werte für die Geschwindig-

keitskonstanten sind dabei nur Lösungsmöglichkeiten der oben stehenden Differentialgleichung. Weitere Simulationen der Reaktionsverläufe mit so hohen Abweichungen der simulierten zur gemessenen Kurve erscheinen nicht sinnvoll. Um die Abweichungen der simulierten Kurven zu verringern, kann die Aufspaltung des Meßdatenfeils in mehrere Blöcke Verbesserungen bringen. Es zeigte sich bei der Simulation, daß einige der Konzentrations-Zeit-Verläufe mit gleicher Initiatorkonzentration sehr gut angepaßt werden, während andere Konzentrationsabnahmen mit den gleichen Geschwindigkeitskonstanten, aber anderer Initiatorkonzentration nur sehr schlecht beschrieben werden konnten. Da die Ordnung des Initiators nicht 0,5 beträgt, scheint eine Aufteilung des vollständigen Meßdatenfeils in drei jeweils eigenständige Meßdatenfeile mit jeweils einer niedrigen (~ 4,2 mmol · L^{-1}), einer mittleren (~ 9,3 mmol · L^{-1}) und einer hohen Initiatorkonzentration (~ 16,6 mmol ·L^{-1}) sinnvoll. Dies hat eine wesentlich bessere Anpassung der Simulation an den gemessenen Konzentrationsverlauf zur Folge. Folgende Versuche wurden nun jeweils für die Simulation ausgewählt.

Meßreihe	$c_{(HEMA)}$ [mol · L^{-1}]	$c_{(Initiator)}$ [mmol · L^{-1}]
1	1,14	4,15
2	0,57	4,17
4	0,30	4,13

Tab. 15.4: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei niedriger Initiatorkonzentration

Meßreihe	$c_{(HEMA)}$ [mol · L^{-1}]	$c_{(Initiator)}$ [mmol · L^{-1}]
1	1,14	9,28
2	0,57	9,28
4	0,30	9,37

Tab. 15.5: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei mittlerer Initiatorkonzentration

Meßreihe	$c_{(HEMA)}$ [mol · L^{-1}]	$c_{(Initiator)}$ [mmol · L^{-1}]
1	1,14	16,55
2	0,57	16,64
4	0,30	16,51

Tab. 15.6: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei hoher Initiatorkonzentration

Die Konzentrations-Zeit-Wertepaare werden in drei neue Meßdatenfeile eingegeben. Mit diesen drei neuen Meßdatenfeilen, die jeweils für eine Initiatorkonzentration gelten, können nun weitere Simulationen durchgeführt werden. Zusätzlich soll festgestellt werden, inwieweit sich Änderungen der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf den Simulationsfehler auswirken. Außerdem kann bei dieser Art der Auswertung der Exponent der Geschwindigkeitskonstanten überprüft werden. Abweichungen zur idealen Reaktionskinetik können so leicht festgestellt werden.

15.1 Simulation der Versuche mit niedriger Initiatorkonzentration

Um die Auswirkung des Simulationsfehlers auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu charakterisieren, wurde aus der idealen allgemeinen kinetischen Differentialgleichung der radikalischen Polymerisation ein allgemeinerer mathematischer Ausdruck gewonnen. Dieser Ausdruck hat als Variable die Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (x), des Radikalausbeutefaktors (y) und der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z). Der Exponent der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten ist nicht variabel und bleibt statt dessen, wie es die ideale Reaktionskinetik fordert, 1. Der Exponent der Initiatorkonzentration ist durch das Simulationsprogramm auf einen idealen Wert von 0,5 festgelegt.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \qquad (41)$$

Mit x = -0,5, y = 0,5 und z = 0,5 ergibt sich daraus wieder die allgemeine ideale Differentialgleichung für die radikalische Polymerisation. Diese nun allgemeinere Differentialgleichung kann jetzt auch einige, nicht ideal verlaufende, radikalische Polymerreaktionen beschreiben. Nach Einführung einer Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S ergibt sich folgende vereinfachte Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M], \qquad (42)$$

wobei die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S aus folgenden Konstanten zusammengesetzt ist:

$$k_S = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \qquad (43)$$

Nach Auflösung dieses Differentialgleichungssystems können jetzt die Exponentialkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten (x, y und z) bestimmt werden. Als Variable zur Anpassung der Kurvenverlaufe während der Parameterabschätzung wurde willkürlich die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p ausgewählt. Nach Anpassung der Reaktionsparameter mit den gemessenen Kurvenverläufen gilt dann für die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p:

$$k_p = k_S \cdot k_t^{-x} \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \qquad (44)$$

15.1.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (niedrige Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Nach Einführen eines Multiplikators m_1 vereinfacht sich die Gleichung (44) zu

$$k_p = m_1 \cdot k_t^{-x}, \qquad (45)$$

wobei der Multiplikator m_1 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammenfaßt:

$$m_1 = k_S \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \qquad (46)$$

Bei einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante von k_i = $1{,}7798 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1} und des Radikalausbeutefaktors f von 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 und 1,0 ergeben sich als Lösung der Parameterabschätzung für frei gewählte Werte der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t verschiedene Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t und des negativen Exponenten x (Gleichung 45).

Nachfolgende Tabelle zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitkonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f .

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$				
	f = 0,10	f = 0,25	f = 0,50	f = 0,75	f = 1,00
$5{,}0 \cdot 10^6$	1122	708,0	499,1	406,3	350,8
$1{,}0 \cdot 10^7$	1586	1001	705,9	574,7	496,1
$2{,}0 \cdot 10^7$	2243	1416	998,2	812,7	701,6
$5{,}0 \cdot 10^7$	3546	2239	1578	1285	1109
$1{,}0 \cdot 10^8$	5015	3166	2232	1817	1569
$2{,}0 \cdot 10^8$	7091	4478	3157	2569	2219
$5{,}0 \cdot 10^8$	11214	7079	4991	4063	3809
$1{,}0 \cdot 10^9$	15858	10013	7059	5746	4962

Tab. 15.1.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren bei niedriger Initiatorkonzentration

Anzumerken ist, daß der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig vom jeweils festgelegten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t, etwa 3,55 % beträgt. Der Simulationsfehler ist allerdings, wenn auch nur sehr schwach, vom Radikalausbeutefaktor f abhängig. Die Aufteilung der Simulation in drei verschiedene

Simulationen mit jeweils einer einheitlichen Initiatorkonzentration hat somit den Simulationsfehler deutlich reduziert. Nachfolgend ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t, bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f, aufgetragen.

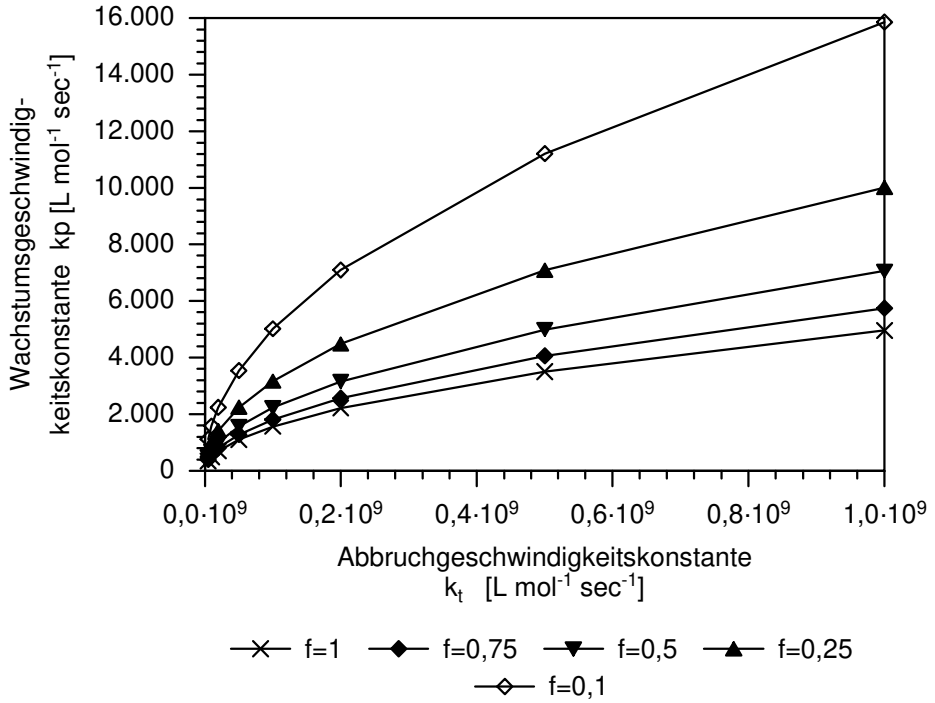

Abb. 15.1.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (niedrige Initiatorkonzentration)

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f bei niedriger Initiatorkonzentration läßt sich sehr gut mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 45), wobei der Exponent der Ausgleichskurve der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) ist. Der Multiplikator m_1 faßt dabei, wie schon erwähnt, folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammen:

$$m_1 = k_S \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \qquad (46)$$

Radikalaus-beutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressions-koeffizient	Exponent der Abbruchge-schwindigkeitskonstante k_t
0,10	$k_p = 0{,}50226 \cdot k_t^{0{,}49992}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0{,}31654 \cdot k_t^{0{,}50001}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0{,}22316 \cdot k_t^{0{,}50001}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0{,}18181 \cdot k_t^{0{,}49997}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0{,}15673 \cdot k_t^{0{,}50006}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.1.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) beträgt bei sehr guter Näherung - 0,5, wie es die ideale kinetische Differentialgleichung der radikalischen Polymerisation fordert.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0{,}5} \cdot f^{y} \cdot k_i^{z} \cdot [I]^{0{,}5} \cdot [M] \qquad (41\ \text{a})$$

Die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t und die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p verhalten sich bei niedriger Initiatorkonzentration ideal.

15.1.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (niedrige Initiator-konzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) wird ähnlich verfahren. Nur wird bei einer gegebenen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t der Radikalaus-beutefaktor f als Variable ausgewählt. Nach Einführen eines Multiplikators m_2 erhält man die zugehörige Gleichung mit

$$k_p = m_2 \cdot f^{-y}, \qquad (47)$$

wobei der Multiplikator m_2 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammenfaßt:

$$m_2 = k_S \cdot k_t^{\,x} \cdot k_i^{\,-z} \qquad (48)$$

Es ergeben sich bei einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i ($1{,}7798 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}) und der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wieder verschiedene Wertepaare, welche die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von dem Radikalausbeutefaktor und dem negativen Exponenten y aufzeigen. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von dem Radikalausbeutefaktor.

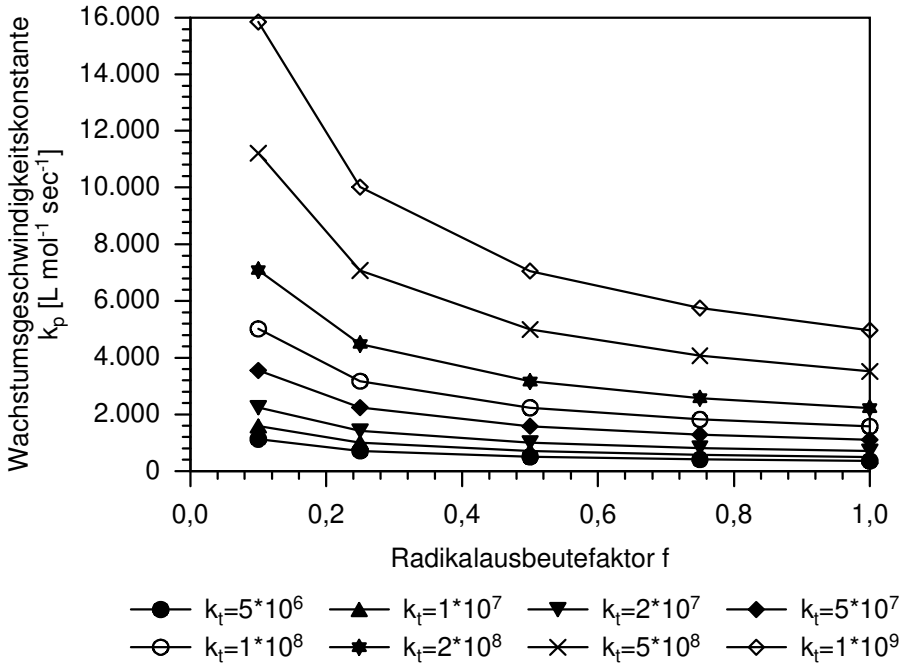

Abb. 15.1.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (niedrige Initiatorkonzentration)

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p vom Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei niedriger Initiatorkonzentration läßt sich sehr gut mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve (Gleichung 47) beschreiben, wobei der Exponent der Ausgleichskurve der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) ist.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol^{-1} ·sec^{-1}]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5{,}0 \cdot 10^6$	$k_p = 351{,}32 \cdot f^{-0{,}50474}$	0,99999	0,505
$1{,}0 \cdot 10^7$	$k_p = 496{,}91 \cdot f^{-0{,}50448}$	0,99999	0,504
$2{,}0 \cdot 10^7$	$k_p = 702{,}72 \cdot f^{-0{,}50454}$	0,99999	0,504
$5{,}0 \cdot 10^7$	$k_p = 1110{,}9 \cdot f^{-0{,}50458}$	0,99999	0,505
$1{,}0 \cdot 10^8$	$k_p = 1571{,}3 \cdot f^{-0{,}50449}$	0,99999	0,504
$2{,}0 \cdot 10^8$	$k_p = 2222{,}2 \cdot f^{-0{,}50446}$	0,99999	0,504
$5{,}0 \cdot 10^8$	$k_p = 3513{,}9 \cdot f^{-0{,}50443}$	0,99999	0,504
$1{,}0 \cdot 10^9$	$k_p = 4969{,}5 \cdot f^{-0{,}50445}$	0,99999	0,504

Tab. 15.1.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei niedrigen Initiatorkonzentrationen

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,504. Dies steht, unter Berücksichtigung des Simulationsfehlers, im Einklang zur idealen Reaktionskinetik für die radikalische Polymerisation. Diese fordert einen Exponenten des Radikalausbeutefaktors von 0,5. Die Differentialgleichung entspricht nun folgendem Ausdruck :

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0{,}500} \cdot f^{0{,}504} \cdot k_i^{z} \cdot [I]^{0{,}5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{b})$$

Um auch den Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) zu bestimmen, wird bei einem festgesetzten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i und dem Exponenten z untersucht.

$$k_p = m_3 \cdot k_i^{-z} \qquad (49)$$

Hierbei faßt der Multiplikator m_3 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammen:

$$m_3 = k_S \cdot k_t^{x} \cdot f^{-y} \qquad (50)$$

15.1.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante (niedrige Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p. Als Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t wurde $1{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ gewählt, da bei diesem Wert ein relativ geringer Simulationsfehler bei einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von 3513 $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$, einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i von $1{,}7798 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1} und einem Radikalausbeutefaktor f von 0,5 auftrat.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ Radikalausbeutefaktor f = 0,5		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Simulationsfehler [%]
$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	12376	3,2
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	8770	3,2
$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	6228	3,2
$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	3989	3,2
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	2881	3,3
$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	2232	3,6
$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	2125	3,7
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	1523	5,7

Tab. 15.1.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei niedriger Initiatorkonzentration

Es zeigt sich, daß der Simulationsfehler nunmehr stark abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i ist. Bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators wird der Simulationsfehler immer kleiner und steuert bei unendlich kleiner Zerfallsgeschwindigkeit einen Grenzwert von 3,2% an. Bei derartig kleinen Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i resultiert daraus allerdings eine extrem hohe

Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p, welche sehr unwahrscheinlich ist und somit ausgeschlossen werden kann. Bei größer werdender Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i steigt der Simulationsfehler exponentiell an und beträgt bei einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von $1{,}0 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$ 10%.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i läßt sich wiederum durch eine exponentielle Ausgleichskurve (Gleichung 49) beschreiben. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

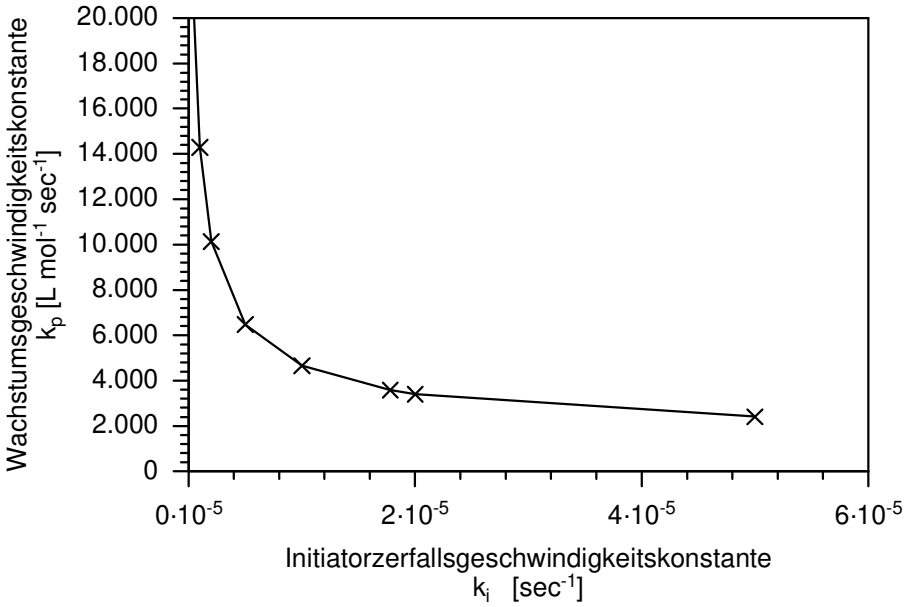

Abb. 15.1.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $1{,}0 \cdot 10^{9}\ L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ (niedrige Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 14{,}142 \cdot k_i^{-0{,}4647}$	0,9978	0,465

Tab. 15.1.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei niedriger Initiatorkonzentration

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht mit 0,465 nicht dem für die ideale radikalischen Reaktionskinetik geforderten Wert von 0,5. Der Ausdruck für die Differentialgleichung der Polymerisation von HEMA in Ethanol bei niedriger Initiatorkonzentration (~ 4,2 mol·L^{-1}) und einer Temperatur von 60°C lautet nun:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0,500} \cdot f^{0,504} \cdot k_i^{0,465} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{c})$$

Dabei muß allerdings beachtet werden, daß die Ordnung des Initiators nicht 0,5 ist.

15.2 Simulation der Versuche mit mittlerer Initiatorkonzentration

Im folgenden werden nur jeweils die Ergebnisse der Simulationen und die Bestimmung der Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten (x, y und z) vorgestellt.

15.2.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (mittlere Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f und einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i von 1,7798 sec^{-1} die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Nachfolgende Tabelle zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitkonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$				
	f=0,10	f=0,25	f=0,50	f=0,75	f=1,00
$5{,}0 \cdot 10^6$	898,8	563	392,6	315,7	269,4
$1{,}0 \cdot 10^7$	1271	797	555,2	446,6	380,9
$2{,}0 \cdot 10^7$	1798	1127	784,8	631,4	538,3
$5{,}0 \cdot 10^7$	2842	1782	1241	997,7	851,2
$1{,}0 \cdot 10^8$	4018	2520	1756	1412	1204
$2{,}0 \cdot 10^8$	5684	3563	2482	1997	1703
$5{,}0 \cdot 10^8$	8984	5630	3925	3156	2693
$1{,}0 \cdot 10^9$	12711	7967	5552	4465	3809

Tab. 15.2.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren bei mittlerer Initiatorkonzentration

Auch hier beträgt der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig des jeweils festgelegten Wertes der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t, etwa 10,1%. Dieser ist allerdings wesentlich größer als der Simulationsfehler mit niedriger Initiatorkonzentration (3,7%). Der Simulationsfehler variiert hier zusätzlich wesentlich stärker in Abhängigkeit des Radikalausbeutefaktors. Bei einem Radikalausbeutefaktor von 1 beträgt der Simulationsfehler 8,6% und erhöht sich linear bis zu einen Fehler von 11,0% welcher bei einem Radikalausbeutefaktor von 0,1 auftritt.

Nachfolgend ist jeweils die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t, bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f, aufgetragen.

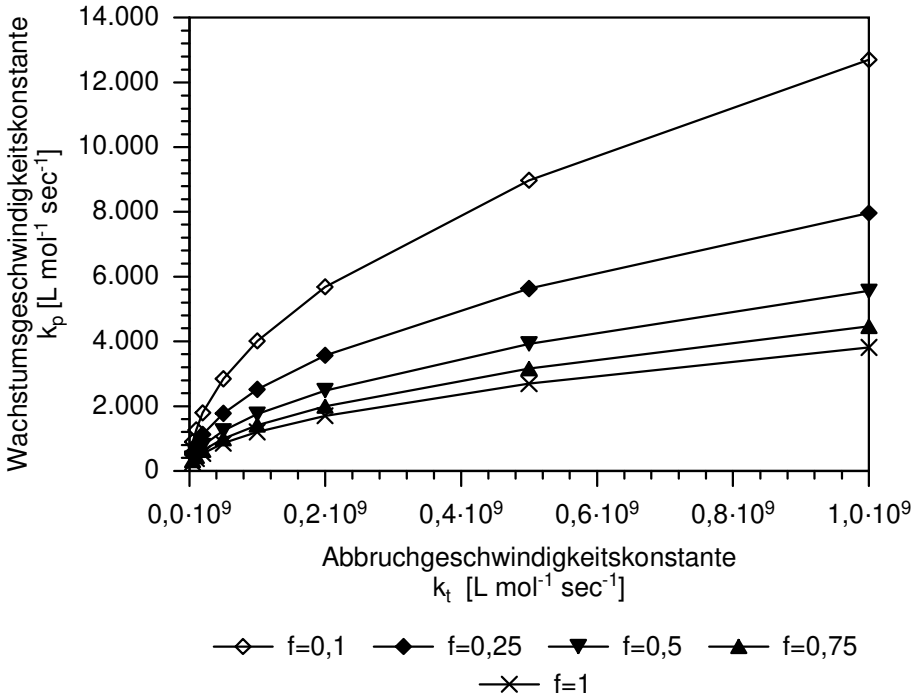

Abb. 15.2.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (mittlere Initiatorkonzentration)

Mit einer exponentiellen Ausgleichskurve kann die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitkonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t beschrieben werden (Gleichung 45). Der Exponent der Ausgleichskurve ist dabei der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) .

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t
0,10	$k_p = 0{,}40291 \cdot k_t^{0{,}49986}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0{,}25256 \cdot k_t^{0{,}49987}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0{,}17556 \cdot k_t^{0{,}49999}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0{,}12040 \cdot k_t^{0{,}50001}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0{,}14124 \cdot k_t^{0{,}49998}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.2.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) beträgt bei sehr guter Näherung, wie auch bei niedriger Initiatorkonzentration, - 0,5.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t.}^{-0,5} \cdot f^{y} \cdot k_i^{z} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{d})$$

Bei mittlerer Initiatorkonzentration verhalten sich sowohl Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t als auch die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p ideal. Dieses Verhalten konnte auch schon bei der niedrigen Initiatorkonzentration beobachtet werden.

15.2.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (mittlere Initiatorkonzentration)

Die Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) erfolgt analog. Nur wird jetzt bei einer gegebenen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t der Radikalausbeutefaktor f als Variable ausgewählt. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p vom Radikalausbeutefaktor.

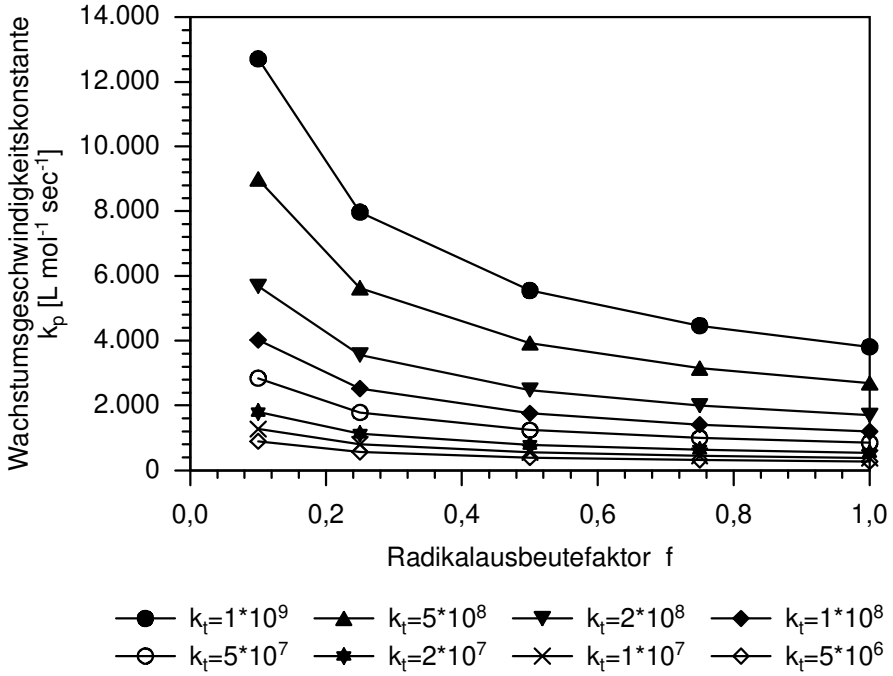

Abb. 15.2.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t (mittlere Initiatorkonzentration)

Mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve läßt sich der Exponent des Radikalausbeutefaktors ermitteln (Gleichung 47). Der Exponent der Ausgleichskurve ist auch hier der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y).

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol^{-1} ·sec^{-1}]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5{,}0\cdot10^{6}$	$k_p = 271{,}48\cdot f^{-0{,}52245}$	0,99981	0,522
$1{,}0\cdot10^{7}$	$k_p = 383{,}93\cdot f^{-0{,}52241}$	0,99982	0,522
$2{,}0\cdot10^{7}$	$k_p = 542{,}63\cdot f^{-0{,}52281}$	0,99981	0,523
$5{,}0\cdot10^{7}$	$k_p = 857{,}88\cdot f^{-0{,}52277}$	0,99979	0,523
$1{,}0\cdot10^{8}$	$k_p = 1219{,}90\cdot f^{-0{,}52242}$	0,99980	0,522
$2{,}0\cdot10^{8}$	$k_p = 1716{,}52\cdot f^{-0{,}52249}$	0,99981	0,522
$5{,}0\cdot10^{8}$	$k_p = 2713{,}85\cdot f^{-0{,}52241}$	0,99981	0,522
$1{,}0\cdot10^{9}$	$k_p = 3838{,}87\cdot f^{-0{,}52245}$	0,99981	0,522

Tab. 15.2.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei mittlerer Initiatorkonzentrationen

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,522. Dies steht, im Gegensatz zu der Simulation mit niedriger Initiatorkonzentration, im Widerspruch zur idealen Reaktionskinetik für der radikalischen Polymerisation.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0{,}500} \cdot f^{0{,}522} \cdot k_i^{\,z} \cdot [I]^{0{,}5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{e})$$

15.2.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (mittlere Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t von $4{,}0\cdot10^{8}$ L · mol^{-1} · sec^{-1} die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient, wie auch bei der Bestimmung des Expo-

nenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (x) und des Radikalausbeutefaktors (y), die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p. Der Wert von $4{,}0 \cdot 10^8$ L · mol^{-1} · sec^{-1} als Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t wurde hier gewählt, da bei diesem Wert der geringste Simulationsfehler bei einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p von 3513 L · mol^{-1} · sec^{-1}, einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i von $1{,}7798 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1} und einem Radikalausbeutefaktors f von 0,5 auftrat.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1{,}0 \cdot 10^8$ L ·mol^{-1} · sec^{-1} Radikalausbeutefaktor f = 0,5		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [L·mol^{-1} ·sec^{-1}]	Simulationsfehler [%]
$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	19703	9,1
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	13944	9,2
$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	9898	9,2
$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	6317	9,3
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	4550	9,5
$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	3513	10,0
$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	3341	10,2
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	2396	13,9

Tab. 15.2.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentration

Der Simulationsfehler ist wieder abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i. Der Simulationsfehler wird bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators kleiner. Bei unendlich kleiner Initiatorzerfallsgeschwindigkeit beträgt der Grenzwert des Simulationsfehlers 9,2 %. Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p, welche wiederum von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i abhängig ist, läßt sich wieder durch eine exponentielle Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 49). Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

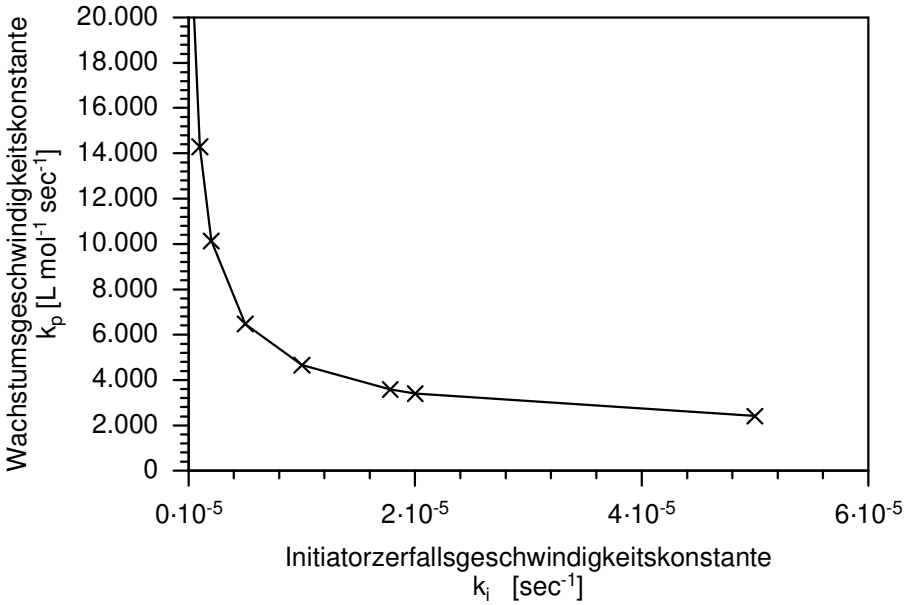

Abb. 15.2.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $4{,}0 \cdot 10^8$ L · mol^{-1} · sec^{-1} und einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 (mittlere Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 21{,}923 \cdot k_i^{-0{,}4664}$	0,9974	0,466

Tab. 15.2.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentration

Wie auch der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht der Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) nicht der Reaktionskinetik einer idealen radikalischen Polymerisation. Der Ausdruck für die allgemeinere Differentialgleichung für die Polymerisation von HEMA in Ethanol mit Dilaurylperoxid als Initiator lautet bei mittlerer Initiatorkonzentration nun:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0{,}500} \cdot f^{0{,}517} \cdot k_i^{0{,}466} \cdot [I]^{0{,}5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{f})$$

15.3 Simulation der Versuche mit hoher Initiatorkonzentration

Im Folgenden werden wieder nur jeweils die Ergebnisse der Simulationen und die Bestimmung der Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten (x, y und z) vorgestellt.

15.3.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (hohe Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f und einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i (1,7798 sec^{-1}) die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Tab. 15.3.1.1 zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitkonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p $[L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$				
	f=0,10	f=0,25	f=0,50	f=0,75	f=1,00
$5{,}0 \cdot 10^6$	1029	647,0	453,0	366,1	314,0
$1{,}0 \cdot 10^7$	1455	914,9	640,7	517,9	444,1
$2{,}0 \cdot 10^7$	2057	1294	905,0	732,4	627,6
$5{,}0 \cdot 10^7$	3254	2046	1433	1158	992,9
$1{,}0 \cdot 10^8$	4602	2893	2026	1638	1404
$2{,}0 \cdot 10^8$	6489	4091	2863	2316	1986
$5{,}0 \cdot 10^8$	10262	6471	4530	3662	3140
$1{,}0 \cdot 10^9$	14509	9149	6401	5179	4440

Tab. 15.3.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren f bei hoher Initiatorkonzentration

Auch hier beträgt der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig vom jeweils festgelegten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t, etwa 8,1 %. Dieser ist allerdings wesentlich größer als der Simulationsfehler mit niedriger Initiatorkonzentration (3,7 %), aber kleiner als bei mittlerer Initiatorkonzentration (10,1 %). Der Simulationsfehler variiert etwas, wie bei mittlerer Initiatorkonzentration, in Abhängigkeit vom Radikalausbeutefaktor. Bei einem Radikalausbeutefaktor von 1 beträgt der Simulationsfehler 8,5 % und erniedrigt sich linear bis zu einen Fehler von 7,9 % bei einem Radikalausbeutefaktor von 0,1.

Nachfolgend ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t, bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f, aufgetragen.

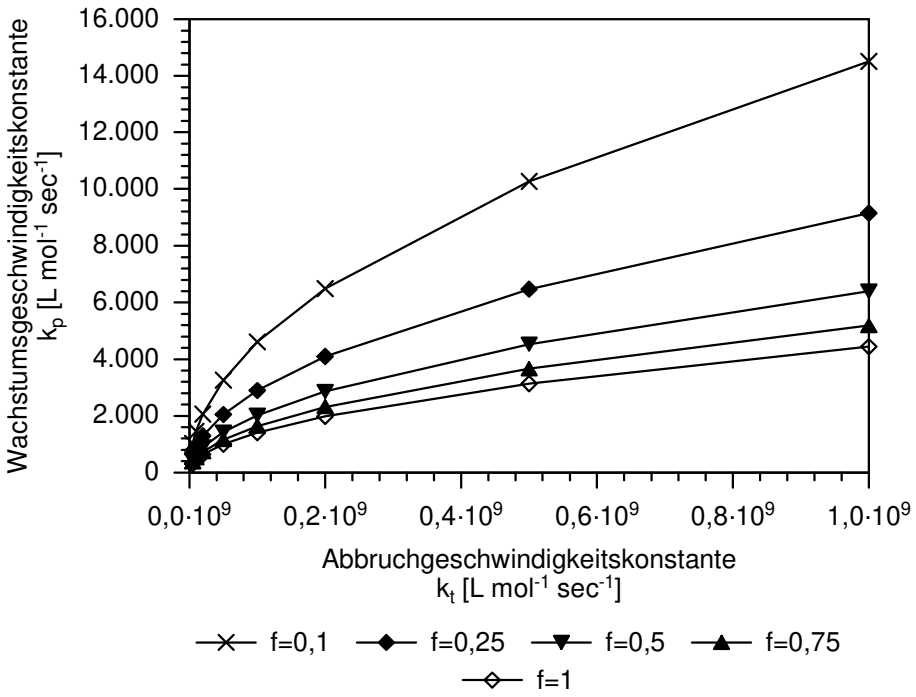

Abb. 15.3.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (hohe Initiatorkonzentration)

Mit einer exponentiellen Ausgleichskurve kann die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t beschrieben werden (Gleichung 45). Der Exponent der Ausgleichskurve ist dabei der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) .

Radikalaus-beutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressions-koeffizient	Exponent der Abbruchgeschwindig-keitskonstante k_t
0,10	$k_p = 0{,}46512 \cdot k_t^{0{,}49935}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0{,}28938 \cdot k_t^{0{,}49999}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0{,}20282 \cdot k_t^{0{,}49992}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0{,}16370 \cdot k_t^{0{,}50002}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0{,}14031 \cdot k_t^{0{,}50004}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.3.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) beträgt auch hier wieder bei sehr guter Näherung - 0,5.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_t^{-0{,}5} \cdot f^{y} \cdot k_i^{z} \cdot [I]^{0{,}5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{g})$$

Bei allen Initiatorkonzentration stimmen die Exponenten der Abbruchgeschwindigkeits-konstanten k_t und die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p mit der idealen Differen-tialgleichung überein.

15.3.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (hohe Initiator-konzentration)

Die Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) erfolgt anlog wie bei der mittleren und der hohen Initiatorkonzentration. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p vom Radikalausbeutefaktor f diesmal bei hoher Initiatorkonzentration.

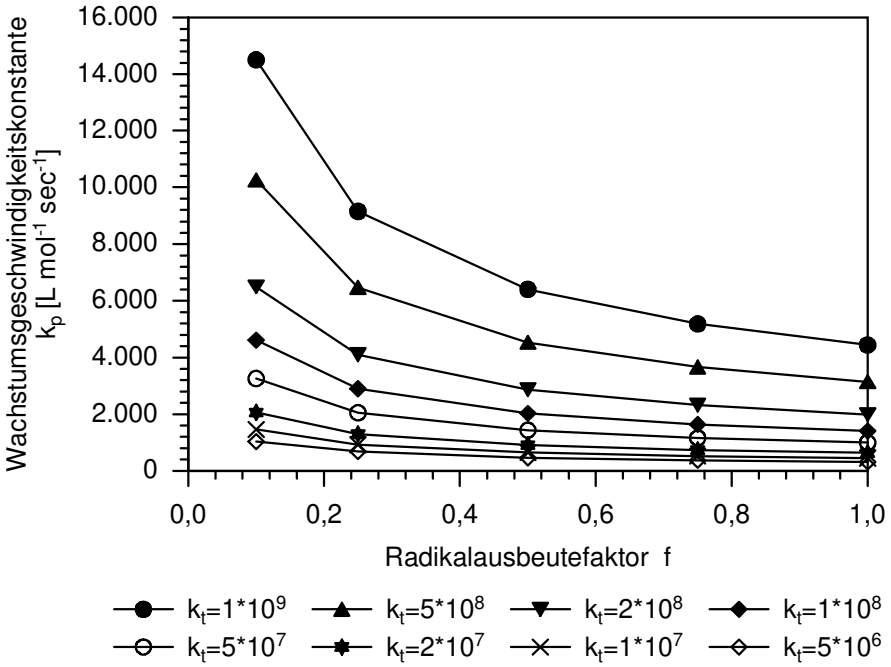

Abb. 15.3.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t (hohe Initiatorkonzentration)

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors läßt sich nun mit einer exponentiellen Ausgleichskurve ermitteln (Gleichung 47). Der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht nun den Exponenten der Ausgleichskurve.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol^{-1}·sec^{-1}]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5{,}0\cdot10^6$	$k_p = 316{,}68\cdot f^{-0{,}52102}$	0,99790	0,521
$1{,}0\cdot10^7$	$k_p = 446{,}40\cdot f^{-0{,}51479}$	0,99991	0,515
$2{,}0\cdot10^7$	$k_p = 631{,}01\cdot f^{-0{,}51495}$	0,99991	0,515
$5{,}0\cdot10^7$	$k_p = 998{,}13\cdot f^{-0{,}51490}$	0,99991	0,515
$1{,}0\cdot10^8$	$k_p = 1411{,}5\cdot f^{-0{,}51492}$	0,99992	0,515
$2{,}0\cdot10^8$	$k_p = 1996{,}8\cdot f^{-0{,}51373}$	0,99990	0,514
$5{,}0\cdot10^8$	$k_p = 3157{,}6\cdot f^{-0{,}51386}$	0,99989	0,514
$1{,}0\cdot10^9$	$k_p = 4464{,}7\cdot f^{-0{,}51378}$	0,99989	0,514

Tab. 15.3.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei hoher Initiatorkonzentration

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,515. Dies steht im Widerspruch zur idealen Reaktionskinetik für der radikalischen Polymerisation.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0,500} \cdot f^{0,515} \cdot k_i^{z} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{h})$$

15.3.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (hohe Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t von $3{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i variiert.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ Radikalausbeutefaktor f = 0,5		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Simulationsfehler [%]
$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	19755	7,1
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	13990	7,1
$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	9923	7,2
$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	6337	7,3
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	4555	7,6
$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	3513	8,2
$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	3335	8,3
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	2364	11,3

Tab. 15.3.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentration

Wie erwartet ist der Simulationsfehler wieder abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i. Bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators wird der Simulationsfehler kleiner und steuert bei unendlich kleiner Zerfallsgeschwindigkeitskonstante einem Grenzwert von 7,1 % an. Die Abhängigkeit der

Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i läßt sich wiederum durch eine exponentielle Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 49). Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

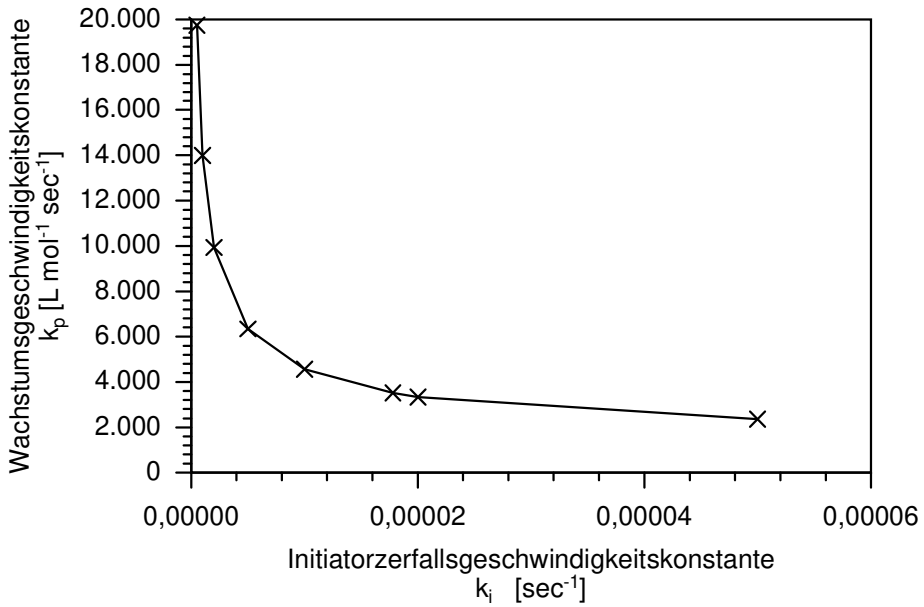

Abb. 15.3.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $4{,}0 \cdot 10^8$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ und einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 (hohe Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 21{,}271 \cdot k_i^{-0{,}4689}$	0,9979	0,469

Tab. 15.3.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentration

Wie auch der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y), entspricht der Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) nicht der Reaktionskinetik der idealen radikalischen Polymerisation. Der Ausdruck der allgemeineren Differentialgleichung für

die Polymerisation von HEMA in Ethanol mit Dilaurylperoxid als Initiator lautet bei hoher Initiatorkonzentration nun:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot k_{t\cdot}^{-0,500} \cdot f^{0,517} \cdot k_i^{0,469} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \qquad (41\ \mathrm{i})$$

15.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulationen

Die Aufteilung in drei verschiedene Simulationsreihen mit jeweils unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen führte zu wesentlich kleineren Simulationsfehlern. Eine Bestimmung der absoluten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p oder der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t ist nicht möglich. Der Simulationsfehler bleibt, wenn das Verhältnis ($k_p \cdot k_t^{0,5}$) nicht verändert wird, auch bei verschiedenen Werten der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p bzw. der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t, konstant. Die Erweiterung der idealen Differentialgleichung zu einer allgemeineren Form mit den Variablen x als Exponenten für die Abbruchgeschwindigkeitskonstante, y als Exponenten des Radikalausbeutefaktors und z als Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i (Gleichung 45 a bis 45 i), ergibt folgende Ergebnisse:

Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten x, y und z								
niedrige Initiatorkonzentration ~ 4,2 mmol·L^{-1}			mittlere Initiatorkonzentration ~ 9,3 mmol·L^{-1}			hohe Initiatorkonzentration ~16,5 mmol·L^{-1}		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
0,500	0,504	0,470	0,500	0,522	0,466	0,500	0,515	0,469

Tab. 15.4.1: Zusammenfassung der ermittelten Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten x, y und z

Die allgemeinere Differentialgleichung lautet somit:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p^{1,0} \cdot k_t^{-0,50} \cdot f^{0,52} \cdot k_i^{0,47} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^{1,0} \qquad (51)$$

Von den Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stimmt nur der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten mit der idealen Reaktionskinetik überein. Die Abweichungen des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von der Idealkinetik läßt sich damit erklären, daß die Ordnung des Initiatorzerfalls nicht 0,5 beträgt. Da das Simulationsprogramm von einem idealen Initiatorzerfall 1. Ordnung ausgeht, wird bei der Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten die Abweichung der Reaktionsordnung des Initiators von 0,5 auf den Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten übertragen. Der Exponent der Initiatorkonzentration von 0,47 wird somit zu einem Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von ebenfalls etwa 0,47. Daß der Exponent des Radikalausbeutefaktors nicht 0,5 ist läßt sich damit begründen, daß der Radikalausbeutefaktor f auch in geringem Maße von der Radikalkonzentration und der Monomerkonzentration abhängt. Abweichungen der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p oder der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t vom idealen Verhalten, z.B. durch Viskositätseinflüsse, hätten vor allem Änderungen in der Reaktionsordnung des Monomers zur Folge. Diese ist aber, auch bei sehr hohen Umsätzen eins, obwohl die Lösung, besonders bei hohen Monomerkonzentrationen, sehr zähflüssig wurde. Ein weiterer Hinweis auf einen nicht idealen Zerfall des Initiators ist der mit sinkender Zerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i niedriger werdende Simulationsfehler. Dieser sollte ab einer bestimmten "richtigen“ Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten wieder größer werden. Die Polymerisation des Monomers HEMA verhält sich somit bei 60 °C in Ethanol, vor allen bei niedrigen Initiatorkonzentrationen, ideal. Mit Hilfe der Multiplikatoren m_1, m_2 und m_3 kann nun die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ermittelt werden.

15.5 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

15.5.1 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei niedriger Initiatorkonzentration

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S beschreibt die Polymerisationsgeschwindigkeit wie folgt:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M], \qquad (42)$$

Diese Konstante k_S beinhaltet dabei folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_S = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \qquad (43)$$

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante kann aus den Multiplikatoren m_1, m_2 und m_3 ermittelt werden. Für den Multiplikator m_1 gilt:

$$m_1 = k_S \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \qquad (46)$$

Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von y = 0,504 und z = 0,470 erhält man daraus:

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,504} \cdot k_i^{0,470} \qquad (52\ a)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei niedrigen Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute-faktor f	Initiatorzerfallsge-schwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindig-keitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
0,50226	0,1	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}2178 \cdot 10^{-4}$
0,31654	0,25	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}2191 \cdot 10^{-4}$
0,22316	0,5	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}2171 \cdot 10^{-4}$
0,18181	0,75	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}2118 \cdot 10^{-4}$
0,15673	1,0	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1801 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 9{,}209 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.1.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_s über den Multiplikator m_1 (niedrige Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei niedriger Initiatorkonzentration lautet: $9{,}209 \cdot 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$. Über den Multiplikator m_2 ist ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Hierbei gilt:

$$m_2 = k_S \cdot k_t^{-x} \cdot k_i^{-z} \qquad (48)$$

Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von x = 0,50 und z = 0,470 erhält man daraus:

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,47} \qquad (53\ a)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei niedrigen Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
351,32	$5{,}0 \cdot 10^6$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2027 \cdot 10^{-4}$
496,91	$1{,}0 \cdot 10^7$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2040 \cdot 10^{-4}$
702,72	$2{,}0 \cdot 10^7$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2037 \cdot 10^{-4}$
1110,9	$5{,}0 \cdot 10^7$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2021 \cdot 10^{-4}$
1572,3	$1{,}0 \cdot 10^8$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2077 \cdot 10^{-4}$
2222,2	$2{,}0 \cdot 10^8$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2038 \cdot 10^{-4}$
3513,9	$5{,}0 \cdot 10^8$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2045 \cdot 10^{-4}$
4969,5	$1{,}0 \cdot 10^9$	$1{,}78 \cdot 10^5$	$9{,}2047 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 9{,}204 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.1.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_s über den Multiplikator m_2 (niedrige Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei niedriger Initiatorkonzentration lautet: $9{,}204 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$.

15.5.2 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration

Aus dem Multiplikator m_1 (Gleichung 46) erhält man durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von y = 0,522 und z = 0,466 die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S:

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,522} \cdot k_i^{0,466} \qquad (52\ b)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei mittlerer Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute-faktor f	Initiatorzerfallsge-schwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindig-keitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
0,40291	0,1	$1,78 \cdot 10^5$	$7,411 \cdot 10^{-4}$
0,25256	0,25	$1,78 \cdot 10^5$	$7,496 \cdot 10^{-4}$
0,17556	0,5	$1,78 \cdot 10^5$	$7,484 \cdot 10^{-4}$
0,12040	0,75	$1,78 \cdot 10^5$	$6,340 \cdot 10^{-4}$
0,14124	1,0	$1,78 \cdot 10^5$	$8,640 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 7,474 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.2.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_s über den Multiplikator m_1 (mittlerer Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration lautet: $7,474 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$.

Über den Multiplikator m_2 (Gleichung 48) ist nun ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von x = 0,50 und z = 0,466 erhält man daraus wieder die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S:

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,466} \qquad (53\ b)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei mittlerer Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
271,48	$5{,}0 \cdot 10^{6}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}429 \cdot 10^{-4}$
383,93	$1{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}429 \cdot 10^{-4}$
542,63	$2{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}423 \cdot 10^{-4}$
857,88	$5{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}423 \cdot 10^{-4}$
1219,90	$1{,}0 \cdot 10^{8}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}465 \cdot 10^{-4}$
1716,52	$2{,}0 \cdot 10^{8}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}423 \cdot 10^{-4}$
2713,85	$5{,}0 \cdot 10^{8}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}429 \cdot 10^{-4}$
3838,87	$1{,}0 \cdot 10^{9}$	$1{,}78 \cdot 10^{5}$	$7{,}429 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 7{,}435 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.2.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_s über den Multiplikator m_2 (mittlerer Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltenen Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration lautet: $7{,}435 \cdot 10^{-4}\ L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$

15.5.3 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration

Wie schon bei niedriger und bei mittlerer Initiatorkonzentration, kann aus dem Multiplikator m_1 durch Umstellen nach k_S die Gesamtgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Mit y = 0,515 und z = 0,469 erhält man daraus:

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,515} \cdot k_i^{0,466} \qquad (52\ c)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei hoher Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute-faktor f	Initiatorzerfallsge-schwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindig-keitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
0,46512	0,1	$1,78 \cdot 10^5$	$8,700 \cdot 10^{-4}$
0,28938	0,25	$1,78 \cdot 10^5$	$8,671 \cdot 10^{-4}$
0,20282	0,5	$1,78 \cdot 10^5$	$8,683 \cdot 10^{-4}$
0,16370	0,75	$1,78 \cdot 10^5$	$8,640 \cdot 10^{-4}$
0,14031	1,0	$1,78 \cdot 10^5$	$8,585 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 8,656 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.3.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_s über den Multiplikator m_1 (hohe Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltenen Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration lautet: $8,656 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$. Über den Multiplikator m_2 ist nun ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von x = 0,50 und z = 0,469 erhält man daraus die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S:

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,469} \qquad (53\ c)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei hoher Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
316,68	$5,0 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,385 \cdot 10^{-4}$
446,40	$1,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
631,01	$2,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,356 \cdot 10^{-4}$
998,13	$5,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
1411,45	$1,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,356 \cdot 10^{-4}$
1996,80	$2,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
3157,57	$5,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
4464,67	$1,0 \cdot 10^9$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing\ 8,362 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.3.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_s über den Multiplikator m_2 (hohe Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration lautet: $8,362 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$.

15.6 Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Ergebnisse der "PREDICI"-Simulationen			Klassische Methoden	
niedrige Initiatorkonzentration ~ 4,2 $mmol \cdot L^{-1}$	mittlere Initiatorkonzentration ~ 9,3 $mmol \cdot L^{-1}$	hohe Initiatorkonzentration ~16,5 $mmol \cdot L^{-1}$	Differentialmethode	Methode der Anfangsgeschwindigkeiten
$9,207 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$7,455 * 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$8,510 * 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$9,167 * 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$9,167 * 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$

Tab. 15.7.1: Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S liegen in der gleichen Größenordnung und betragen etwa $k_S = 9{,}0 \cdot 10^{-4}\ L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$. Die Abweichung bei mittleren und hohen Initiatorkonzentrationen bei der PREDICI-Simulation lassen sich durch die Simulationsfehler von 10% bei mittleren und 8% bei hohen Initiatorkonzentrationen erklären. Die gute Anpassung bei der niedrigen Initiatorkonzentration (Simulationsfehler ~3%) deutet darauf hin, daß die Polymerisation bei dieser Initiatorkonzentration ideal verläuft. Auch weicht bei dieser Konzentration der Exponent des Radikalausbeutefaktors am wenigsten von dem erwarteten Wert ab. Der Simulationsfehler beruht zum größten Teil auf Streuungen der gemessenen Konzentrations-/Zeit-Werte und auf den nicht idealen Zerfall des verwendeten Peroxids (Dilauroylperoxid). Die Simulation zeigt noch einmal deutlich, daß HEMA besonders bei niedrigen Initiatorkonzentrationen ideal polymerisiert. Die Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten stimmen im wesentlichen mit den Exponenten aus der Theorie überein. Die Polymerisation in Ethanol läßt sich auch bis zu hohen Umsätzen mit Hilfe der einfachen kinetischen Polymerisationsgleichung (Gleichung 34) beschreiben. Diffusionseffekte wie ein Gel- oder Glaseffekt treten nicht auf. Es kommt somit nicht zu einer ungewünschten Molmassenerhöhung des Polymers, noch zu einer starken Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen. Mit den erhaltenen kinetischen Ergebnissen können nun die Autoklavenversuche bei etwa 180°C durchgeführt werden /31,32/.