19 Anhang

19.1 Reaktionsdurchführung

Um ein Verdampfen der Monomere oder des Lösungsmittels bei der Reaktionstempertur zu verhindern, wird ein Betriebsdruck von 4 bar eingestellt. Der Reaktor wird vor dem Anfahren der Reaktion mit Xylol gefüllt, mit Argon auf den gewünschten Betriebsdruck von 4 bar gebracht und dann erhitzt. Kurz vor Erreichung der Reaktionstemperatur werden die Reaktionslösungen in den Reaktor gepumpt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß bedingt durch das Einsetzen der Polymerreaktion, die Temperatur stark ansteigen kann. Durch das kontinuierliche Einfüllen der Reaktanden steigt der Druck im Reaktor kontinuierlich an und muß deshalb von Zeit zu Zeit auf 4 bar entspannt werden. Um die genaue Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor zu bestimmen, wird nach Beendigung der Reaktion sowohl der Zu- als auch der Abfluß des Reaktors über die Hähne geschlossen. Nach Abkühlen kann nun der Inhalt des Reaktors ausgewogen werden. Das Gewicht des Reaktorinhaltes beträgt bei einer Reaktionstemperatur von 180°C und bei einem Umsatz von annähernd 90% bei dem styrolreichen Reaktionsprodukt etwa 260 g (+/-10 g). Der Inhalt des Reaktors wiegt beim n-BA-reichen Produkt unter den gleichen Bedingungen, aufgrund der höheren Dichte des Poly-n-BA gegenüber den Polystyrol, ungefähr 280 g (+/-10 g). Da durch die Waagen der Massenstrom, der in den Reaktor gepumpt wird, gemessen wird, kann sofort aus der Masse der Polymerlösung die mittlere Verweilzeit bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, daß sich das Reaktorvolumen nicht durch Änderung der Trombe aufgrund Viskositätseinflüssen ändert, ergibt sich eine Dichte von 0,864 $g \cdot L^{-1}$ im styrolreichen Polymer und eine Dichte von 0,930 $g \cdot L^{-1}$ im n-BA - reichen Polymer bei 180°C und etwa 90%igen Umsatz. Hierbei bleibt allerdings unberücksichtigt, daß sich auch ein kleiner Teil der ausgewogenen Polymerlösung im Auslaufrohr befindet, bzw. noch an der Reaktorwand haftet. Durch die beiden Auffanggefäße können während eines Versuches zusätzlich mehrere Fraktionen entnommen werden. Dabei muß allerdings vor Abnahme der Polymerproben, die fünffache Verweilzeit abgewartet werden, in welcher das entstehende Produkt in das Auffanggefäß für das Polymer (6) eingeleitet wird. Nach Ablauf dieser 5 Verweilzeiten kann eine Produktprobe des Polymers, nach mehrmaligem Spülen des Verteilers, in einem der Auffanggefäße für die Fraktionen (7) aufgefangen werden. Diese Maßnahme erspart das Auf- und Abkühlen und die Reinigung des Reaktors bei jeder Fraktionsabnahme. Es können somit mehrere Fraktionen (Auswechseln der Auffang-gefäße für die Fraktionen während der Reaktion) bei einer Versuchsreihe gewonnen werden. Diese Fraktionen können sich sowohl in der Verweilzeit, durch Änderung der Pumpleistung der Membranpumpen, als auch in der Reaktionstemperatur unterscheiden. Während der Versuche werden sowohl die Massenabnahme der Vorratsgefäße 4 und 5 als auch die Temperaturen des Reaktors und des Rohres kontinuierlich aufgezeichnet. Die erhaltenen analogen Meßsignale müssen aber noch aufbereitet werden, bevor sie digitalisiert werden können.

19.2 Beschreibung des Meßdatenerfassungssystems

Zur kontinuierlichen Messung der Temperatur im Reaktor und in den Vorratsgefäßen müssen, wie auch bei der Erfassung des Monomerverbrauches bzw. des Initiators mit den Waagen, während der Reaktion die analogen Signale der Ni-CrNi - Temperaturfühler und der Waagen digitalisiert werden. Dies wird mit einen 8-Kanal / 12-Bit-Datenerfassungssystem der Firma Conrad Elektronic durchgeführt. Das System besteht aus 8 Eingängen mit jeweils 10 kΩ als Eingangswiderstand. Zusätzlich sind alle Eingänge nach + 5V mittels einer Kleinsignaldiode (1N4148) abgesichert. Die Stromversorgung geschieht über die Datenleitungen der seriellen Schnittstelle im Multiplexverfahren. Bei der 12-Bit - Analog - Digitalwandlung (LTC 1290 von Linear Technology) werden die Datenleitungen in 4096 Schritte bis auf 1,22 mV aufgelöst. Die analogen Spannungen aus den beiden Thermofühlern und den Waagen müssen deshalb vor der Digitalisierung noch aufgearbeitet werden, da diese sich nur um einige µV pro K ändern und somit viel zu klein sind. Die von den Temperaturfühlern abgegebene analoge Spannung soll dabei um den Faktor 100 verstärkt werden. Bedingt durch diese hohe Verstärkung wird eine wesentlich bessere Auflösung erhalten. Die elektrischen Waagen geben eine, dem Gewicht proportionale, analoge Spannung von 0 - 15 V (1000 mV pro 1 kg Wägegut) ab, welche um den Faktor 3 verkleinert werden muß, um die volle Auflösung des Analog - Digitalwandlers zu erhalten und einen möglichst großen

Wägebereich zu erzielen. Die Aufbereitung der Signale erfolgt mit Hilfe des Vierfachoperationsverstärker LM 323 N bzw. des Einfachoperationsverstärker LM741 von Texas Instruments /35/.

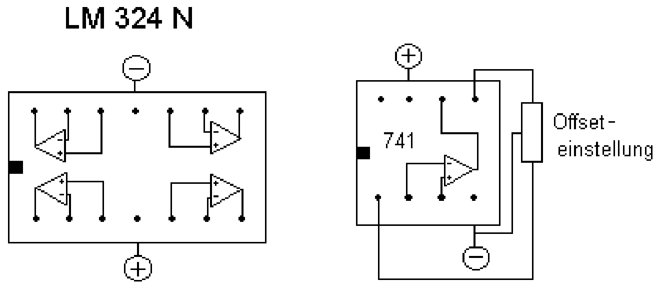


Abb. 19.2.1: Anschlußbelegung des LM 324 N und des LM 741 mit Offseteinstellung

Die für den integrierten Schaltkreis benötigte symmetrische Spannung wird durch ein Netzteil mit einer stabilisierter Ausgangsspannung von +/- 15 V (MC 78L15 und MC 79L15 jeweils 100 mA Ausgangsstrom) zur Verfügung gestellt. Dabei gilt folgende Steckerbelegung:

1. Pol = +15 V; 2. Pol = 0 V analoge Masse; 3. Pol -15 V.

Die von den Temperaturfühlern abgegebenen Spannungen werden mittels eines nicht invertierenden Verstärkers aufbereitet. Die verwendete Schaltung entspricht:

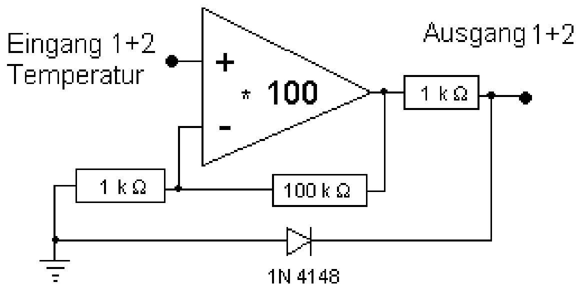


Abb. 19.2.2: Schaltbild des nicht invertierenden Verstärkers für die Aufbereitung der Spannungen der Temperaturfühler

Die Temperaturfühler werden jeweils mit einem der positiven Eingänge des Operationsverstärkers (Eingang 1 + 2) direkt verbunden. Der Eingangswiderstand beträgt dadurch einige 100 MΩ. Durch die Rückkopplung des Ausgangssignals an den negativen Eingang des Operationsverstärkers im Verhältnis 100 zu 1 erreicht man eine Verstärkung von ≈100. Der Ausgang ist mit einem 1 kΩ Widerstand dauerhaft gegen Überlastung und gegen Kurzschlüsse geschützt. Um zu verhindern, daß bei falschem Anschluß der Temperaturfühler negative Ausgangsspannungen gegenüber der Masse resultieren, ist zusätzlich noch eine Kleinsignaldiode eingebaut, welche diese Spannungen nach der Masse ableitet. Für die Aufbereitung der Spannungen der Waagen werden folgende Schaltungen verwendet:

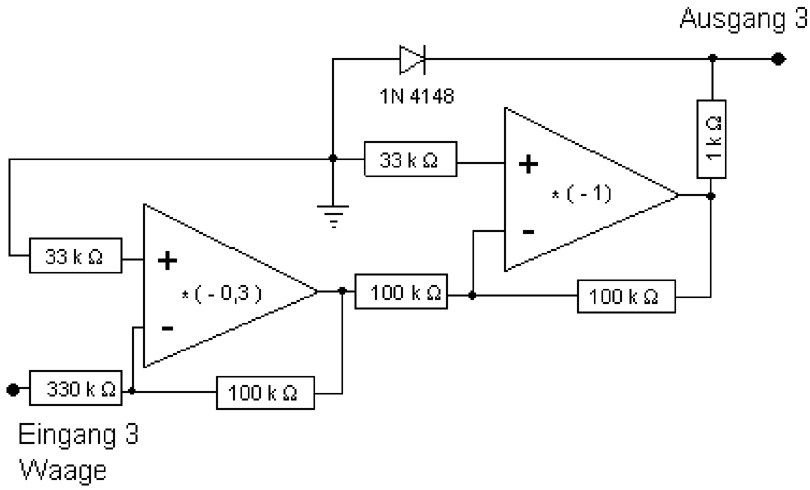
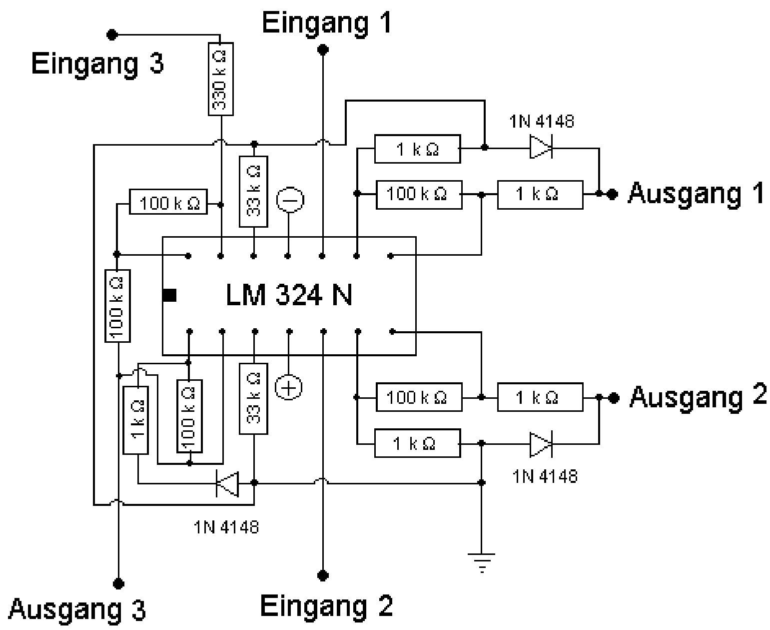


Abb. 19.2.3: Schaltbild des Verstärkers für die Aufbereitung der Spannungen der Waage (Monomerverbrauch)

Der Eingang 3 (Waage Monomerverbrauch) wird mit einem 330 kΩ Widerstand zum negativen Eingang der Operationsverstärkers geführt. Der Eingangswiderstand beträgt deshalb 330 kΩ. Der Ausgang des Operationsverstärkers wird über einen Widerstand von 100 kΩ zurück an den negativen Eingang des Operationsverstärkers geführt. Dies hat eine Verstärkung von -0,303 (100/330) zur Folge, da das Signal vom negativen Eingang invertiert wird. Der Ausgang dieses Operationsverstärkers wird diesmal über einen 100 kΩ Widerstand an den negativen Eingang des letzten der vier Operationsverstärkers geführt. Durch den Rückkoppelungswiderstand von 100 kΩ wird eine Verstärkung von eins erreicht (100/100), so daß das Signal nur invertiert wird. Es wird also insgesamt eine Verstärkung von +0,303 erhalten. Die positiven Eingänge werden bei den invertierenden Verstärkern über einen 33 kΩ Widerstand nach der Masse geführt, um eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit zu erhalten. Der Ausgang ist, wie die Ausgänge der für die Temperaturfühler zuständigen Operationsverstärker, mit einen Widerstand von 1 kΩ und einer Kleinsignaldiode gegen Fehlbedienung geschützt. Der 4. Eingang (Waage Initiatorverbrauch) ist über einen Spannungsteiler (3*820 kΩ) mit der analogen Masse verbunden. Der positive Eingang des Operationsverstärkers LM 741 ist über einen 100 kΩ Widerstand mit dem zweiten Widerstand des Spannungsteilers verbunden, so daß an diesem Punkt 1/3 der Eingangsspannung liegt. Die Verstärkung ist mit Hilfe eines Potentiometers (100 kΩ) 1-100 -fach einstellbar. Ein zweites Potentiometer dient zur Einstellung der Offsetspannung. Der Ausgang ist wieder durch einen 1 kΩ Widerstand und eine Kleinsignaldiode vor Fehlbedienungen geschützt. Das nächste Bild zeigt den kompletten Aufbau der Schaltung für die Meßdatenaufbereitung:



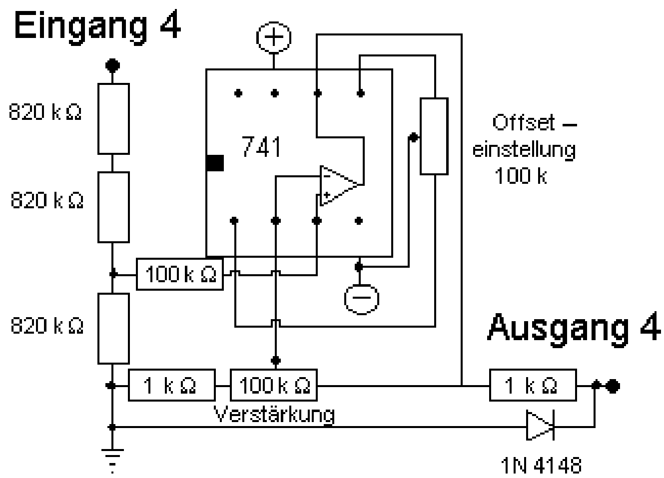


Abb. 19.2.3: Bestückungsplan der Operationsverstärker

Alle 4 Ausgänge sind zusätzlich mit Hilfe eines 420 µF Kondensators gegen Schwingungen stabilisiert. Die aufbereiteten Signale werden den Eingängen des Datenerfassungssystems [1. und 2. - Temperatur und 3.- Waage (Monomer) 4. Waage (Initiator)] zugeführt. Die verbleibenden vier Eingänge des Datenerfassungssystems (5., 6., 7. und 8.) sind intern auf Masse gelegt und können für spätere Einsätze benutzt werden. Ein Basic-Programm wandelt dann die vom Datenerfassungssystem gelieferten Daten wieder in die Meßgrößen um, welche mit Hilfe des Computers weiter aufgearbeitet werden können.

19.3 Programme

19.3.1 Programm zur Aufnahme der Meßdaten: "Waagetem.bas"

Dieses Programm wird aus dem Programm Qbasic.EXE der Firma Microsoft gestartet. Zuerst muß dabei der Interpreter Qbasic.EXE durch dem Befehl Qbasic.exe in der "DOS-Ebene" gestartet werden. Das Basicprogramm Waagetem.bas wird anschließend durch den Menüpunkt "Datei Öffnen" eingeladen. Nun kann das Programm durch Eingabe von F5 oder durch den Befehl in dem Menuepunkt "Ausführen Start" gestartet werden.

```
CLS                                                     ' Löschen des Bildschirmes
     INPUT "Dateinamen eingeben: "; n$
     OPEN n$ FOR OUTPUT AS #1
     Startzeit = TIMER
     Tag$ = DATE$
     PRINT #1, Tag$
0    k = 1
1    DIN$ = "111101110001": GOTO 60   ' Kanal 1
2    DIN$ = "111101110011": GOTO 60   ' Kanal 2
3    DIN$ = "111101111001": GOTO 60   ' Kanal 3
4    DIN$ = "111101111011": GOTO 60   ' Kanal 4
5    DIN$ = "111101110101": GOTO 60   ' Kanal 5
6    DIN$ = "111101110111": GOTO 60   ' Kanal 6
7    DIN$ = "111101111101": GOTO 60   ' Kanal 7
8    DIN$ = "111101111111": GOTO 60   ' Kanal 8
60   B = 512                                                'Skalierungsfaktor für Dout (Anfangswert)
70   Vout = 0                                               ' Vout: dezimale Darstellung von Dout
100  FOR I = 1 TO 12                                        ' Schleife 12 mal durchlaufen (12 Bits)
110  OUT &H3FC, (&HFE AND INP(&H3FC))                       ' SClk und CS auf LOW
120  IF MID$(DIN$, 13 - I, 1) = "0" THEN OUT &H3FC, (&HFD AND INP(&H3FC))
     ELSE OUT &H3FC, (&H2 OR INP(&H3FC))                    ' DIN wird seriell übertragen
130  OUT &H3FC, (&H1 OR INP(&H3FC))                         ' SClk auf HIGH
140  IF (INP(&H3FE) AND 16) = 16 THEN D = 0 ELSE D = 1      ' Datenbit einlesen
150  Vout = Vout + (D * B): B = B / 2                       ' alle Bits skalieren und summieren
160  NEXT I                                                 ' Schleife erneut durchlaufen
200  OUT &H3FC, (&HFD AND INP(&H3FC))                       ' DIN und CS auf HIGH
210  OUT &H3FC, (&H2 OR INP(&H3FC))                         ' DIN geht auf LOW
230  FOR J = 1 TO 20
     NEXT J                                                 ' CS für 52 Takte High
265  IF k = 1 THEN 275
     IF k = 2 THEN
     PRINT "Zeit: "; TIME$
     PRINT "Vergangene Zeit in sec:",
     PRINT USING "##### sec"; Vergangenezeit;
     Vergangenezeit = TIMER - Startzeit
     PRINT                                                  ' Leerzeile ausgeben
     PRINT "Kanal"; k - 1; "   "; (Vout - 25) * .365; "°Celsius"    ' Ergebnis ausgeben
     PRINT #1, Vergangenezeit, ; "  "; (Vout - 25) * .365,
     END IF
```

```
     IF k = 3 THEN
     PRINT "Kanal"; k - 1; "    "; (Vout) * .42; "øCelsius"              ' Ergebnis ausgeben
     PRINT #1, "  "; (Vout) * .42,
     END IF
     IF k = 4 THEN
     PRINT "Kanal"; k - 1; "   "; (Vout - 1) * 16.23; " Gramm"         ' Ergebnis ausgeben
     PRINT #1, "  "; (Vout - 1) * 16.23; " Gramm"                      ' Ergebnis ausgeben
     PRINT                                                             ' Leerzeile ausgeben
     END IF
272  IF k = 8 THEN GOTO 300                                            ' Ende eines Meßdurchganges
275  k = k + 1
     ON k GOTO 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8                               ' nächster Kanal
     PRINT                                                             ' Leerzeile ausgeben
     PRINT                                                             ' Leerzeile ausgeben
300  FOR I = 1 TO 20000                                   ' Warteschleife für die Betrachtung der Werte
     NEXT I
380  IF INKEY$ = "" THEN GOTO 0                                        ' bei Tastendruck Programmende
390  CLOSE
     END                                                               ' Programmende
```

19.3.2 Programm zur Simulation von Kettenausschnitten und Berechnung der Copolymerzusammensetzung: "Copofor2.exe"

```
c    Graphische Darstellung von Copolymermolekülen mit drei
c    Monomereinheiten durch Monte-Carlo-Simulation, umgeschrieben
c    von A. Hundeshagen im September 1996
c
c    Zuerst werden die Namen der Monomere die eingebaut werden
c    sollen, die zugehörigen r-Parameter und deren Molenbrüche
c    abgefragt. Daraus errechnet das Programm die Übergangs-
c    wahrscheinlichkeiten. Danach erfolgt die eigentliche
c    Monte-Carlo-Simulation. Wenn am Schluß der Berechnung
c    eine "1" eingegeben wird, wird eine neue Simulation mit den
c    gleichen Monomeren aber anderen Molenbrüchen gestartet.
c    Die Daten werden in der Datei "ter1.dat" gespeichert und
c    können ausgedruckt werden.
c
      INTEGER         E(10,100),f,G(5001),h,i,j,y1,y2,y3,t,random,flagge
      INTEGER         cr/13/,lf/10/,ifail,berechnung
      DOUBLE PRECISION  c1,c2,x,k,m,Z(1),summe,
     *                p11,p22,p33,p12,p13,p21,p23,p31,p32,
     *                r12,r13,r21,r23,r31,r32,
     *                konz1,konz2,konz3,ergebins(3,3),
     *                b12,b22,b32,MP(3,3),Feld(3,3),G05CAF
      EXTERNAL        G05CAF,G05CBF,F01CKF
      CHARACTER       m1*20,m2*20,m3*20
      CHARACTER*1     O
      CHARACTER*1     P
      CHARACTER*1     Q
      O ='*'
      P ='='
      Q ='o'
      berechnung = 1.
      flagge = 2
c    Eingabe der benötigten Daten:
```

```
      OPEN (10,FILE='ter1.dat')
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 1 ein :'
      READ (5,33) m1
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 2 ein :'
      READ (5,44) m2
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 3 ein :'
      READ (5,55) m3
   33 FORMAT (A)
   44 FORMAT (A)
   55 FORMAT (A)
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R12 ein :'
      READ (5,*) r12
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R13 ein :'
      READ (5,*) r13
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R21 ein :'
      READ (5,*) r21
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R23 ein :'
      READ (5,*) r23
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R31 ein :'
      READ (5,*) r31
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R32 ein :'
      READ (5,*) r32
c     Beginn der Schleife:
  117 continue
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch oder die Konzentration des
     *Monomers 1 ein :'
      READ (5,*) konz1
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch oder die Konzentration des
     *Monomers 2 ein :'
      READ (5,*) konz2
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molembruch oder die Konzentration des
     *Monomers 3 ein :'
      READ (5,*) konz3
c     Umrechnung der Konzentrationen in Molenbrüchen.
      summe = konz1 + konz2 + konz3
      konz1 = konz1 / summe
      konz2 = konz2 / summe
      konz3 = konz3 / summe
      WRITE (6,*) ' Geben Sie bitte den Random-Link ein (max. 1000) :'
      READ (5,*) random
      Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten:
      p11 = konz1 / (konz1 + (konz2 / r12) + (konz3 / r13))
      p12 = konz2 / ((konz1 * r12) + konz2 + (r12 * konz3 / r13))
      p13 = konz3 / ((konz1 * r13) + (konz2 * r13 / r12) + konz3)
      p21 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r21) + (konz3 * r21 / r23))
      p22 = konz2 / ((konz1 / r21) + konz2 + (konz3 / r23))
      p23 = konz3 / ((konz1 * r23 / r21) + (r23 * konz2) + konz3)
      p31 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r31 / r32) + (konz3 * r31))
      p32 = konz2 / ((konz1 * r32 / r31) + konz2 + (r32 * konz3))
      p33 = konz3 / ((konz1 / r31) + (konz2 / r32) + konz3)
      WRITE (10,371) berechnung
  371 FORMAT (' Berechnung Nr. ',I3 )
      WRITE (10,*)
      IF (flagge.Eq.1) GOTO 157
      WRITE (10,410) m1
      WRITE (6,410) m1
  410 FORMAT (' Name Monomer 1 :   ',A10)
      WRITE (10,420) M2
      WRITE (6,420) M2
```

```
420 FORMAT ( ' Name Monomer 2 :    ',A10)
    WRITE (10,425) m3
    WRITE (6,425) m3
425 FORMAT ( ' Name Monomer 3 :    ',A10,/)
    WRITE (10,430) r12,r13
    WRITE (6,430) r12,r13
430 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R12=',F8.3,3X,'R13=',F8.3)
    WRITE (10,435) r21,r23
    WRITE (6,435) r21,r23
435 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R21=',F8.3,3X,'R23=',F8.3)
    WRITE (10,437) r31,r32
    WRITE (6,437) r31,r32
437 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R31=',F8.3,3X,'R32=',F8.3,/)
157 CONTINUE
    WRITE (10,440) konz1,konz2,konz3
    WRITE (6,440) konz1,konz2,konz3
440 FORMAT ( ' Molenbrueche im Monomergemisch : ',
   *3F12.3,/)
    WRITE (10,62)
    WRITE (6,62)
 62 FORMAT (' Uebergangswahrscheinlichkeiten: '/)
    WRITE (10,86)
    WRITE (6,66)
 66 FORMAT ('     P11      P12      P13      P21      P22      P23')
 86 FORMAT ('     P11        P12        P13        P21        P22
   * P23')
    WRITE (10,67) p11,p12,p13,p21,p22,p23
    WRITE (6,67) p11,p12,p13,p21,p22,p23
 67 FORMAT (6F9.5,/)
    WRITE (10,78)
    WRITE (6,68)
 68 FORMAT ('     P31      P32      P33')
 78 FORMAT ('     P31        P32        P33')
    WRITE (10,69) p31,p32,p33
    WRITE (6,69) p31,p32,p33
 69 FORMAT(3F9.5,/,/)
    p11 = p11 * 10000.
    p12 = p12 * 10000.
    p13 = p13 * 10000.
    p21 = p21 * 10000.
    p22 = p22 * 10000.
    p23 = p23 * 10000.
    p31 = p31 * 10000.
    p32 = p32 * 10000.
    p33 = p33 * 10000.
c     Addition der Wahrscheinlichkeiten: {Bxy = Addierte Übergangswahr-
c     scheinlichlichkeiten}
    b12 = p11 + p12
    b22 = p21 + p22
    b32 = p31 + p32
c     Bestimmung des Startmoleküls:
    y1 = 10. * konz1
    DO 15 i = 1,y1,1
    E(i,1) = 1
 15 CONTINUE
    y2 = 10. * konz2 + y1
    DO 20 i = (y1+1),y2,1
    E(i,1) = 2
 20 CONTINUE
```

```
      y3 = 10. * konz3 + y2
      DO 25 i = (y2+1),y3,1
      E(i,1) = 3
   25 CONTINUE
c     Bestimmung der Zufallszahl:
      k = 0.
      m = 0.
      CALL G05CBF(0)
      DO 99 t = 1,5001,1
      x = G05CAF(x)
      g(t) = INT(x * 10001)
c
   99 CONTINUE
c     Beginn der Monte-Carlo-Simulation:
      t = random
      DO 30 h = 1,10,1
      DO 40 f = 1,99,1
      IF (E(h,f).EQ.1) GOTO 1
      IF (E(h,f).EQ.2) GOTO 5
      IF (E(h,f).EQ.3) GOTO 9
    1 IF (g(t).LE.p11) THEN
       E(h,(f+1)) = 1
              ELSE IF (g(t).LE.b12) THEN
                     E(h,(f+1)) = 2
                       ELSE
                         E(h,(f+1)) = 3
      ENDIF
      goto 13
    5 IF (g(t).LE.p21) THEN
            E(h,(f+1)) = 1
              ELSE IF (g(t).LE.b22) THEN
                      E(h,(f+1)) = 2
                        ELSE
                              E(h,(f+1)) = 3
      ENDIF
      goto 13
    9 IF (g(T).LE.p31) THEN
           E(h,(f+1)) = 1
             ELSE IF (g(t).LE.b32) THEN
                     E(h,(f+1)) = 2
                     ELSE
                       E(h,(f+1)) = 3
      ENDIF
      goto 13
   13 CONTINUE
      t = t + 1
   40 CONTINUE
   30 CONTINUE
c     Ende der Simulationsschleife.
      IF (flagge.Eq.1) GOTO 402
      WRITE (10,400)
      WRITE (6,400)
  400 FORMAT(' Monte-Carlo-Simulation von 10 Copolymermolekuelen der Ket
     *tenlaenge 64.',/,' Differentieller Umsatz!',/)
      WRITE (10,460)
      WRITE (6,460)
  460 FORMAT ( ' Benutzte Symbole: Monomeres M1: *   Monomeres M2: =
     * Monomeres M3: o ',/)
      WRITE (6,*)
```

```
  402 CONTINUE
c     E(i.j) ist die Matrix für die Datei ter1.dat in binärer Form.
      OPEN(12,file='con',form='binary')
      DO 50 i = 1,10,1
      DO 60 j = 21,100,1
      IF (E(i,j).EQ.1) k = k + 1.
      IF (E(i,j).EQ.2) m = m + 1.
      IF (E(i,j).EQ.1) THEN
      WRITE (12) O
      ELSE IF (E(i,j).EQ.2) THEN
      WRITE (12) p
      ELSE IF (E(i,j).EQ.3) THEN
      WRITE (12) Q
      ENDIF
   60 CONTINUE
   50 CONTINUE
      CLOSE (12)
      CLOSE (10)
      DO 70 i = 1,10,1
      DO 80 j = 1,20,1
      E(i,j) = 0
   80 CONTINUE
   70 CONTINUE
      DO 90 i = 1,10,1
      OPEN (10,FILE='ter1.dat', access='append', Status ='old')
      WRITE (10,518)
  518 FORMAT ( )
      CLOSE (10)
      OPEN (10, FILE='ter1.dat', access='append', Status ='old',
     *form='binary')
      DO 100 j = 13,84,1
      IF (E(i,j).EQ.1) WRITE (10) O
      IF (E(i,j).EQ.2) WRITE (10) P
      IF (E(i,J).EQ.3) WRITE (10) Q
  100 CONTINUE
      CLOSE (10)
   90 CONTINUE
      PAUSE
      OPEN (10,FILE='ter1.dat',access='append', Status ='old')
      OPEN (12,file='con')
      c1 = k/800.
      c2 = m/800.
      WRITE (10,270)
      WRITE (12,270)
  270 FORMAT ( /,/,' Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation:',/)
      WRITE (10,280) c1
      WRITE (12,280) c1
  280 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M1 im Copolymer: ',F8.3)
      WRITE (10,290) c2
      WRITE (12,290) c2
  290 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M2 im Copolymer: ',F8.3)
      WRITE (10,295) 1-c1-c2
      WRITE (12,295) 1-c1-c2
  295 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M3 im Copolymer: ',F8.3,/)
      WRITE (10,317) random
      WRITE (12,317) random
  317 FORMAT ( ' Berechnet mit "Random-Link": ',i4,/)
c     Berechnung der Zusammensetzung des Polymers mit Hilfe der
c     Copolymerisationsgleichung:
```

```
      MP(1,1) = p11/10000.
      MP(1,2) = p12/10000.
      MP(1,3) = p13/10000.
      MP(2,1) = p21/10000.
      MP(2,2) = p22/10000.
      MP(2,3) = p23/10000.
      MP(3,1) = p31/10000.
      MP(3,2) = p32/10000.
      MP(3,3) = p33/10000.
      Do 146 i = 1,3,1
      Do 147 j = 1,3,1
      Feld (i,j) = Mp (i,j)
  147 CONTINUE
  146 CONTINUE
c     Multiplikation der Matrix:
      DO 153 u = 1,4,1
      ifail = 0
      CALL f01ckf (ergebins,feld,feld,3,3,3,Z,1,1,ifail)
      feld = ergebins
  153 CONTINUE
      WRITE (10,167)
      WRITE (12,167)
  167 FORMAT (' Mit der Copolymerisationsgleichung berechnet:',/)
      WRITE (10,177) ergebins(1,1)
      WRITE (12,177) ergebins(1,1)
  177 FORMAT (' Anteil am Monomer M1 im Copolymer: ',F8.3)
      WRITE (10,178) ergebins(2,2)
      WRITE (12,178) ergebins(2,2)
  178 FORMAT (' Anteil am Monomer M2 im Copolymer: ',F8.3)
      WRITE (10,179) ergebins(3,3)
      WRITE (12,179) ergebins(3,3)
  179 FORMAT (' Anteil am Monomer M3 im Copolymer: ',F8.3,/,/)
      WRITE(10,456)
  456 FORMAT (/,/)
      berechnung = berechnung + 1.
c     Ende der Schleife.
      WRITE (12,*) ' Noch einmal? Dann geben Sie bitte 1 ein. '
      READ (5,*) flagge
      CLOSE (12)
      IF (flagge.Eq.1) GOTO 117
      CLOSE (10)
      END
```

19.3.3 Programm zur Ermittlung der Monomerzusammensetzung aus der Copolymerzusammensetzung: "Neudata.exe"

```
c     Programm berechnet aus dem Copolymerverhältnis die Molenbrüche
c     der Monomere. Die Ergebnisse werden in der Datei Neudata.dat
c     gespeichert.
c
      INTEGER*4        a,b,flagge
      DOUBLE PRECISION  p11,p22,p33,p12,p13,p21,p23,p31,p32,
     *              r12,r13,r21,r23,r31,r32,dif1,dif2,dif3,
     *              konz1,konz2,konz3,
     *              pp11,pp12,pp13,pp21,pp22,pp23,
```

```
     *              pp31,pp32,pp33,nenner1,nenner2,
     *              var1,var2,var3,var4,var5,
     *              soll1,soll2,soll3,ist1,ist2,ist3
c
c     soll1; ist1 = Molenbrüche im Copolymer
c     Konz1  = errechnete Werte des Molenbruchs im Monomergemisch
c
c     Konstanten zur Ermittlung einer schnellen Annäherung. Schnell und
c     anschließend genau. Der Parameter var5 dient zum Abfangen
c     unzulässiger negativer Parameter.
c
      flagge = 1
      var1 = -.0001
      var2 = -.01
      var3 = .0001
      var4 = .01
      var5 = 0.
      OPEN (10,FILE='Neudata.dat')
c     Eingabe der benötigten Daten:
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r12 ein :'
      READ (5,*) r12
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r13 ein :'
      READ (5,*) r13
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r21 ein :'
      READ (5,*) r21
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r23 ein :'
      READ (5,*) r23
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r31 ein :'
      READ (5,*) r31
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r32 ein :'
      READ (5,*) r32
  523 CONTINUE
c     soll Werte im Polymer:
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch des Monomers 1 im Copolymer
     * ein :'
      READ (5,*) soll1
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch des Monomers 2 im Copolymer
     * ein :'
      READ (5,*) soll2
      WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molembruch des Monomers 3 im Copolymer
     * ein :'
      READ (5,*) soll3
c     Umrechnung in Molenbrüche; Abfang eventueller Eingabefehler:
      nenner1 = soll1 + soll2 + soll3
      soll1 = soll1 / nenner1
      soll2 = soll2 / nenner1
      soll3 = soll3 / nenner1
c     Schätzwerte für die Berechnung:
      konz1 = soll1
      konz2 = soll2
      konz3 = soll3
c     Start der Berechnung:
      Do 450 a=1,5000,1
c     Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten:
      p11 = konz1 / (konz1 + (konz2 / r12) + (konz3 / r13))
      p12 = konz2 / ((konz1 * r12) + konz2 + (r12 * konz3 / r13))
      p13 = konz3 / ((konz1 * r13) + (konz2 * r13 / r12) + konz3)
      p21 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r21) + (konz3 * r21 / r23))
      p22 = konz2 / ((konz1 / r21) + konz2 + (konz3 / r23))
```

```
      p23 = konz3 / ((konz1 * r23 / r21) + (r23 * konz2) + konz3)
      p31 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r31 / r32) + (konz3 * r31))
      p32 = konz2 / ((konz1 * r32 / r31) + konz2 + (r32 * konz3))
      p33 = konz3 / ((konz1 / r31) + (konz2 / r32) + konz3)
c     Berechnung der ist Werte
      Do 460 b=1,5,1
c     Multiplikation der Matrix;
      pp11 = p11 * p11 + p12 * p21 + p13 * p31
      pp12 = p11 * p12 + p12 * p22 + p13 * p32
      pp13 = p11 * p13 + p12 * p23 + p13 * p33
      pp21 = p21 * p11 + p22 * p21 + p23 * p31
      pp22 = p21 * p12 + p22 * p22 + p23 * p32
      pp23 = p21 * p13 + p22 * p23 + p23 * p33
      pp31 = p31 * p11 + p32 * p21 + p33 * p31
      pp32 = p31 * p12 + p32 * p22 + p33 * p32
      pp33 = p31 * p13 + p32 * p23 + p33 * p33
      p11 = pp11
      p12 = pp12
      p13 = pp13
      p21 = pp21
      p22 = pp22
      p23 = pp23
      p31 = pp31
      p32 = pp32
      p33 = pp33
  460 CONTINUE
      ist1 = pp11
      ist2 = pp22
      ist3 = pp33
c     Umrechnung in Molenbrüchen:
      nenner2 = ist1 + ist2 + ist3
      ist1 = ist1 / nenner2
      ist2 = ist2 / nenner2
      ist3 = ist3 / nenner2
c     Anpassung der Monomerkonzentrationen:
      dif1 = soll1 - ist1
      IF (dif1.LT.var1) THEN
      konz1 = konz1 - .0001
      IF (dif1.LT.var2) THEN
      konz1 = konz1 - .005
      END IF
      END IF
      IF (dif1.GT.var3) THEN
      konz1 = konz1 + .0001
      IF (dif1.GT.var4) THEN
      konz1 = konz1 + .005
      END IF
      END IF
      If (konz1.LT.var5) THEN
      konz1 = 0
      END IF
      dif2 = soll2 - ist2
      IF (dif2.LT.var1) THEN
      konz2 = konz2 - .0001
      IF (dif2.LT.var2) THEN
      konz2 = konz2 - .005
      END IF
      END IF
      IF (dif2.GT.var3) THEN
```

```
      konz2 = konz2 + .0001
      IF (dif2.GT.var4) THEN
      konz2 = konz2 + .005
      END IF
      END IF
      If (konz2.LT.var5) THEN
      konz2 = 0
      END IF
      dif3 = soll3 - ist3
      IF (dif3.LT.var1) THEN
      konz3 = konz3 - .0001
      IF (dif3.LT.var2) THEN
      konz3 = konz3 - .005
      END IF
      END IF
      IF (dif3.GT.var3) THEN
      konz3 = konz3 + .0001
      IF (dif3.GT.var4) THEN
      konz3 = konz3 + .005
      END IF
      END IF
      If (konz3.LT.var5) THEN
      konz3 = 0
      END IF
c     Umrechnung in Molenbrüchen:
      nenner2 = konz1 + konz2 + konz3
      konz1 = konz1 / nenner2
      konz2 = konz2 / nenner2
      konz3 = konz3 / nenner2
  450 continue
c      Ausgabe der Ergebnisse:
      WRITE (10,430) r12,r13
      WRITE (6,430) r12,r13
  430 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r12=',F7.3,3X,'r13=',F8.3)
      WRITE (10,435) r21,r23
      WRITE (6,435) r21,r23
  435 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r21=',F7.3,3X,'r23=',F8.3)
      WRITE (10,437) r31,r32
      WRITE (6,437) r31,r32
  437 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r31=',F7.3,3X,'r32=',F8.3,/)
      WRITE (10,438)
      WRITE (6,438)
  438 Format ('                                              M1
     *      M2      M3   ')
      WRITE (10,440) soll1,soll2,soll3
      WRITE (6,440) soll1,soll2,soll3
  440 FORMAT (' Die geforderten Molenbrueche im Copolymer waren: ',
     *3F8.3,/)
      WRITE (10,510) konz1,konz2,konz3
      WRITE (6,510) konz1,konz2,konz3
  510 FORMAT (' Die errechneten Molenbrueche im Monomer sind   : ',
     *3F8.3,/)
      WRITE (10,520) ist1,ist2,ist3
      Write (6,520) ist1,ist2,ist3
  520 FORMAT (' Die Molenbrueche im Copolymer sind dann        : ',
     *3F8.3,/)
      WRITE (6,*) ' Noch einmal? Dann geben Sie bitte 1 ein. '
      READ (5,*) flagge
      IF (flagge.Eq.1) GOTO 523
```

```
c     Programm Ende
      CLOSE (10)
      END
```