

Simulationsverfahren für die Polymerchemie

Peter Deuffhard¹ und Michael Wulkow²

¹ Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, Heilbronner Str. 10,
D-10711 Berlin-Wilmersdorf

² Computing in Technology GmbH (CiT), Pater-Kolbe-Straße 7, D-26180 Rastede

1 Einleitung

Polymere sind langkettige Makromoleküle, bestehend aus kleineren Molekülbausteinen, deren Anzahl in der Praxis zwischen 10^3 und 10^6 variiert. Wegen ihrer hohen Flexibilität gehören sie zu den vielseitigsten Werkstoffen unserer Zeit. Die Palette der auf der Basis von Polymeren hergestellten Produkte reicht von Kunststoffverpackungen über Klebstoffe, Lacke, Farben bis hin zu Grundstoffen für Autoreifen. In jüngerer Zeit stehen zunehmend Umweltaspekte im Vordergrund (Biopolymerisation, bakterielles Recycling, rohstoffschonende Polymerisationstechniken).

Die mathematische Modellierung der Reaktionskinetik von Polymeren führt für jeden einzelnen makromolekularen Reaktionsschritt auf ein System von 10^3 – 10^6 Differentialgleichungen, dessen Dimension zusätzlich noch mit der Zeit um Größenordnungen variieren kann. Die mathematisch korrekte Modellierung ist somit ein *abzählbares Differentialgleichungssystem* mit formal abzählbar unendlich vielen Differentialgleichungen. Solche Systeme haben gewisse Ähnlichkeiten mit partiellen Differentialgleichungen, unterscheiden sich jedoch durch ihre diskrete Struktur. Ihre effiziente numerische Lösung ist – zumindest für die anspruchsvollen Probleme, die in der Praxis auftreten – auch heute noch Gegenstand der Forschung. Die bis dato verwendeten Methoden sind jedenfalls unbefriedigend – entweder, weil sie zu langsam sind, oder, weil sie keine verlässlich richtigen Ergebnisse liefern.

In diesem Artikel wird eine neue Klasse von effizienten Lösungsmethoden vorgestellt, die adaptiven diskreten Galerkin-Methoden. Sie basieren auf einer Betrachtung abzählbarer Differentialgleichungssysteme in Folgenräumen (gewichtete und ungewichtete l^2 -Räume) und einer Galerkin-Approximation der Lösungen durch dynamisch angepaßte Basisfunktionen in diesen Folgenräumen. Die adaptiven diskreten Galerkin-Methoden wurden zunächst am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB) erdacht und entwickelt, heute werden sie in der Firma CiT weiterentwickelt und in Form von kommerzieller Anwendungssoftware vertrieben. Diese Software gestattet mittlerweile die rasche Simulation kompletter Reaktionssysteme der technischen Chemie auf Personalcomputern – was vorher nicht einmal auf Supercomputern möglich war.

2 Problemklasse und mathematische Modellierung

Polymere P_s der Kettenlänge s bauen sich aus kleineren Bausteinen durch chemische Reaktionen bis zu einer maximalen Kettenlänge s_{\max} auf. Bei der Homopolymerisation sind diese Bausteine einzelne Moleküle, sogenannte Monomere, oder Molekülgruppen, sogenannte Oligomere. Bei der Copolymerisation entstehen Copolymere, die aus mehreren Monomerarten zusammengesetzt sind. Darüber hinaus unterscheiden sich die Polymere noch durch ihre räumliche Struktur, etwa durch Vernetzung oder Verzweigung. Im Prozeß der Polymerisation entsteht nicht etwa ein einheitliches Polymer fester Kettenlänge, sondern eine Verteilung von Polymeren unterschiedlicher Kettenlängen. Diese Kettenlängenverteilung legt zugleich in vielen Fällen die physikalischen und chemischen Eigenschaften fest. Ziel der Simulation ist die Berechnung der Kettenlängenverteilung $P_s(t)$, $s = 1, \dots, s_{\max}$ in Abhängigkeit von der Zeit t . Zugleich ist die Simulation zu verstehen als innere Schleife von Optimierungsverfahren.

Die mathematische Formulierung chemischer Reaktionskinetik führt auf Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen, (i.a. nichtlinear und "steif"), deren Komplexität von der Komplexität der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen abhängt – siehe etwa [11]. Bei Polymerisationsprozessen entstehen nach dem gleichen Schema s_{\max} gewöhnliche Differentialgleichungen, wobei die maximale Kettenlänge s_{\max} in realistischen Fällen zwischen 10^3 und 10^6 variiert. Bei Mehrphasensystemen treten zusätzlich algebraische Gleichungen auf. Manche Polyreaktionsschemata enthalten mehr als fünf solcher Verteilungen und mehr als 30 Reaktionsschritte. Im folgenden wollen wir der Einfachheit halber die gleiche Bezeichnung P_s auch für die Konzentration der Moleküle verwenden.

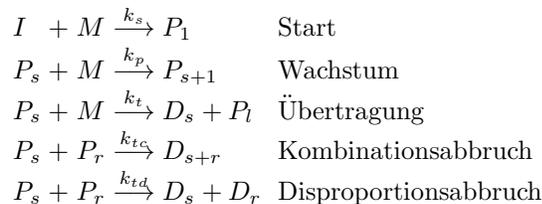
Kinetisches Schema. Ausgangspunkt für eine Modellierung ist das kinetische Schema eines Prozesses. Dieses besteht im allgemeinen aus

- Reaktionsschritten
- Reaktionskoeffizienten
- Zusatzeffekten

und bildet je nach behandeltem Polymerisationstyp ein bestimmtes Muster. Polymerisationstypen sind z.B.

- Radikalische Polymerisation
- Koordinative Polymerisation
- Polykondensation
- Ionische Polymerisation.

Beispiel: Radikalische Polymerisation Zur Illustration betrachten wir einen typischen Polymerisationsprozeß, die radikalische Polymerisation.



Gestartet wird die Reaktion mit Eingangskonzentrationen für den Initiator I und das Monomere M . Der Startschritt führt zu einem aktiven Zentrum (Polymerradikal) P_1 , welches dann durch Anlagerung weiterer Monomere wächst, bis durch Zusammentreffen auf ein anderes Radikal die Reaktion gestoppt wird, wodurch sogenannte "tote", d.h. nicht mehr aktive Polymere D_s entstehen. Die oben angesprochenen Zusatzeffekte entstehen in diesem Fall durch die Modellierung der Abbruchkonstanten k_{td} und k_{tc} , die in Abhängigkeit vom Verbrauch des Monomeren M und gewissen Eigenschaften des Polymers D_s wegen des sogenannten *Geleffekts* (Ansteigen der Viskosität durch Bildung langer Ketten) zeitabhängig beschrieben werden müssen. Die aus den kinetischen Gleichungen entstehenden Differentialgleichungen für die Polymere P_s und D_s haben die folgende Form:

$$\begin{aligned}
 P_1' &= \underbrace{k_s IM}_{\text{Start}} - \underbrace{k_p MP_1}_{\text{Wachstum}} + \underbrace{k_t M(\sum P_r - P_1)}_{\text{Übertragung}} - \underbrace{(k_{tc} + k_{td})P_1 \sum P_r}_{\text{Abbruch}} \\
 P_s' &= - \underbrace{k_p M(P_s - P_{s-1})}_{\text{Wachstum}} - \underbrace{k_t MP_s}_{\text{Übertragung}} - \underbrace{(k_{tc} + k_{td})P_s \sum P_r}_{\text{Abbruch}}, \quad s \geq 2 \\
 D_s' &= \underbrace{k_{tc}/2 \sum_{r=1}^{s-1} P_r P_{s-r}}_{\text{Kombination}} + \underbrace{(k_{td} P_s \sum P_r)}_{\text{Disproportion}}, \quad s \geq 2
 \end{aligned}$$

Hinzu kommen die Differentialgleichungen für I und M sowie die zeitabhängige Berechnung der Abbruchkoeffizienten. Das Abschneiden des obigen Systems bei einem Index s_{\max} ist hier nicht ganz unproblematisch, da die interessierenden Bereiche des Polymerisationsgrades im Verlauf der Reaktion stark variieren. Ein Abschneiden des Systems bei zu kleinem Index s_{\max} kann zu qualitativ völlig falschen Resultaten führen, ein Abschneiden bei zu großem Index s_{\max} treibt oft den ohnehin hohen Aufwand noch höher. Hier handelt es sich für realistische Daten um ein System von insgesamt ca. 20.000 Differentialgleichungen. Gesucht sind die Konzentrationen aller Komponenten I , M , P_s und D_s für alle s . Darüber hinaus interessieren Makrovariable, z.B. die mittlere Kettenlänge. Wie insbesondere dem Kombinationsterm in der Differentialgleichung für D_s zu entnehmen ist, sind alle Komponenten der Lösung *global* miteinander verknüpft – eine Eigenschaft, die Konsequenzen für die Lösungsmethode hat, wie sich später zeigen wird.

Prozeßführung. Zusätzlich zum kinetischen Schema gibt es einen zweiten wichtigen Einflußfaktor bei der Modellierung von Polyreaktionen, die Prozeßführung. Grob unterscheidet man hier die Betriebsarten

- batch
- semibatch
- kontinuierlich

und zwar für einen oder mehrere Reaktoren. Im zweiten Fall geht man davon aus, daß alle Stoffe (oder auch nur ausgewählte Ströme) von Reaktor zu Reaktor fließen und dort unabhängig reagieren. Selbst eine Rückführung von Stoffen ist möglich. Schließlich gibt es Rohrreaktoren, in denen die Reaktion zeitlich stationär, aber im Ort ohne Rückvermischung stattfindet.

Durch die Prozeßführung kann der Chemiker in entscheidender Weise die Produkteigenschaften – insbesondere auch die Molmassenverteilungen des Polymerisats – beeinflussen. Dazu gehören auch Mix- und Feedstrategien, bei denen durch kontinuierliches Hinzufügen von Stoffen, z.B. Monomeren, der Prozeßverlauf gesteuert wird. Weitere Modellierungsaspekte sind

- Volumenänderungen – entstehend durch die Reaktorfahrweise oder die sogenannte Volumenkontraktion, welche durch die höhere Dichte des Polymeren im Vergleich zum Monomeren auftritt.
- Temperaturänderungen – entstehend durch Vorgabe von Temperaturprofilen zur Steuerung, adiabatische Prozesse, Kühlung und Feedströme
- kinetische Schritte, welche Eigenschaften wie Propfung, Verzweigung oder Vernetzung beschreiben.

Die Gesamtanforderung eines realistischen Polyreaktionssystems ist daher die mathematische Behandlung

- einer beliebigen Anzahl von Reaktanden und Polymerverteilungen
- einer beliebigen Anzahl von Reaktionsschritten
- der Reaktionsführung.

Dabei darf es im Prinzip keine Einschränkungen geben in Bezug auf

- die Form der Verteilungen
- die Art der Prozesse.

Für die Anwendbarkeit der weiter unten dargestellten neuen Algorithmen in der Praxis ist es von entscheidender Bedeutung, daß die vielfältigen Möglichkeiten der auftretenden Probleme bequem und fehlerfrei mittels einer benutzerfreundlichen Softwareschale einzugeben sind. Auch die brilliantesten algorithmischen Ideen werden in der Praxis nur innerhalb einer solchen komfortablen Programmoberfläche akzeptiert. Diese Einsicht führte schließlich – anschließend an die algorithmische Entwicklung – zur Entwicklung des Softwaresystems PREDICI, das nun tatsächlich diesen Anforderungen genügt. Zur Illustration ist in Fig. 1 eine typische Reaktorkaskade gezeigt. In jedem der Reaktoren finden zahlreiche Elementar- und Polymerreaktionen statt.

3 Diskussion bisheriger Lösungsmethoden

Bevor wir uns der Beschreibung der von uns entwickelten adaptiven diskreten Galerkin-Methoden zuwenden, wollen wir noch cursorisch die bisher verfügbaren Lösungsmethoden darstellen und diskutieren.

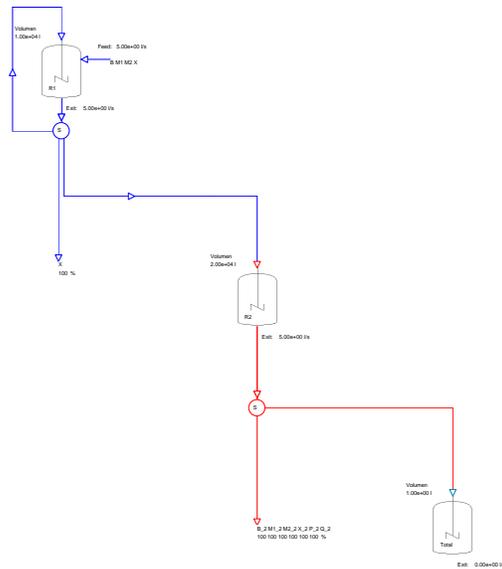


Fig. 1. Typisches Flow-Sheet aus PREDICI

Direkte numerische Integration. In nicht allzu komplizierten Fällen wird immer noch eine direkte numerische Integration der im vorigen Abschnitt hergeleiteten großen Differentialgleichungssysteme versucht. Da diese Differentialgleichungen in der Regel “steif” sind, benötigen sie in jedem Fall die Speicherung der Jacobimatrix der rechten Seite – was außer in besonders einfachen Fällen sowohl Speicherplatz als auch Rechenzeiten über jede vernünftige Schranke treibt. Als Alternative bleibt oft noch, mit einer “kleinen” Anzahl von Differentialgleichungen zu starten und sich langsam zu höheren Anzahlen hochzuhangeln, um aus diesem Approximationsprozeß eventuell Rückschlüsse ziehen zu können; selbst diese Einschränkung führt noch zu unverträglich hohen Rechenzeiten und zudem noch nicht zu verlässlichen Resultaten – vergleiche Tabelle 1.

Lumping-Techniken. Kettenlängenverteilungen sehen in der Regel relativ *glatt* aus – d.h. für nah beieinander liegende Polymerisationsgrade s liegen auch die Konzentrationen P_s nah beieinander. Dies läßt erwarten, daß man solche Verteilungen mit weitaus weniger Freiheitsgraden als der ursprünglichen maximalen Kettenlänge mit genügender Genauigkeit darstellen kann. Beim sogenannten Lumping werden eine Reihe von Komponenten zu einer Superkomponente zusammengefaßt. Für diese Superkomponenten werden dann Differentialgleichungen hergeleitet, die wiederum numerisch direkt gelöst werden. Eine richtige Zusammenfassung der Komponenten erfordert eine Menge Einsicht in den betrachteten Polymerisationsprozeß, was nur bei hinreichend bekannten Prozessen der Fall ist. Zudem ist in vielen Beispielen eine dynamische Anpassung des Lumpingschemas während der Zeitintegration erforderlich, was prak-

tisch sehr schwierig sein kann. Für lineare Differentialgleichungssysteme ist dieses Vorgehen noch ausreichend kontrollierbar, da Lumping selbst eine lineare Operation ist. Für nichtlineare Prozesse hingegen wird auf diese Weise ein unbekannter Modellierungsfehler eingeführt. Vollends unüberblickbar ist die Situation in einem umfangreichen Reaktionsschema, dessen Verhalten noch nicht vorab bekannt ist. Möchte man hier Fraktionen auswählen, so benötigt man aus Rechenzeitgründen Gitter, welche möglichst wenige Knoten an der richtigen Stelle enthalten müssen. Diese Gitter, die etwa durch Kollokation [20] erzeugt werden, sind also entweder in der Zeit mit zu verändern – was in der Implementierung durchaus schwierig ist – oder für den gesamten betrachteten Zeitraum von Anfang an dicht genug zu wählen – was in der Regel aus Rechenzeitgründen scheitert. Eine Herleitung der zugehörigen Differentialgleichungen ist darüber hinaus oft nicht möglich. Wichtigster Einwand gegen diese Methode ist jedoch, daß sie keine saubere Kontrolle der auftretenden Approximationsfehler gestattet.

Momentenmethode. Eine Reduktion der Freiheitsgrade gelingt in einer Reihe von Problemen durch Übergang von der Kettenlängenverteilung P_s zu den zugehörigen statistischen Momenten

$$\mu_k(t)[P] := \sum_{s \geq 1} s^k P_s(t), \quad k = 0, 1, \dots, .$$

Nach dem Satz von Stieltjes ist die Kenntnis sämtlicher Momente, falls diese beschränkt sind, äquivalent zur Kenntnis der Verteilung. Sind jedoch nicht alle, in der Praxis sogar oft nur einige wenige dieser Momente bekannt, so benötigt man zusätzliche Informationen, um die Verteilung bestimmen zu können, etwa durch Vorabfestlegung auf eine spezielle Form.

Beispiel. Sind die Momente $\mu_0[P]$ und $\mu_1[P]$ einer Verteilung P_s bekannt und weiß man, daß es sich bei P_s um eine Poissonverteilung

$$P_s = C e^{-\lambda s} \frac{\lambda^{s-1}}{(s-1)!}$$

handeln muß, so läßt sich die Verteilung durch die Wahl

$$C = \mu_0, \quad \lambda = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$

eindeutig bestimmen. In diesem Fall ist also die Verteilung durch lediglich zwei Freiheitsgrade festgelegt. Offenbar ist hier die Vorabfestlegung auf die Poissonverteilung der kritische Punkt – eine Festlegung, die nicht weiter kontrolliert wird. Allgemein gilt, daß die aus der Momentenmethode erhaltenen Verteilungen keine Abschätzung des Fehlers zulassen. Heimtückischerweise sieht bei Vorgabe von ein- oder mehrparametrischen Basisverteilungen die Lösung meist optisch sehr glatt aus, unabhängig davon, wie weit sie von der tatsächlichen Lösung entfernt ist. Diese Methode zur Bestimmung von Verteilungen ist also nur zu empfehlen, falls der betrachtete Polymerisationsprozeß weitgehend studiert ist und keine Überraschungen zu erwarten sind. Dies ist gerade bei der Neuentwicklung oder Optimierung von technischen Verfahren nicht der Fall.

Darüber hinaus können gerade in technisch relevanten Situationen die Momente auf diese Weise häufig gar nicht berechnet werden, z.B. weil die entstehenden Differentialgleichungen nicht *abgeschlossen* sind, sodaß ein vernünftiges Abschneiden mit nur wenigen Freiheitsgraden nicht möglich erscheint – vergleiche [9] für Beispiele dazu. Bei bestimmten kettenlängenabhängigen Reaktionskoeffizienten ist sogar überhaupt keine Formulierung der rechten Seite durch die Momente der Verteilung möglich – vergleiche das Rußbildungsbeispiel von [13].

Quasistationäre Approximation (QSSA). Weiß man, daß das System oder Komponenten des Systems einer Quasistationaritätsannahme genügen, so lassen sich die Bilanzgleichungen manchmal stark vereinfachen. In Spezialfällen kann dann etwa das radikalische Polymerisationsschema auf eine reine Quadratur für die toten Ketten reduziert werden [20]. Dann lassen sich auf einfache Weise Fraktionen auswählen, zwischen denen das Ergebnis interpoliert wird. Aufgrund des geringen Aufwandes bei der Quadratur muß dabei nicht sehr subtil vorgegangen werden; es genügt eine ungefähre Kenntnis des Kettenlängenbereiches und der Breite eventueller Maxima. Ein solches Vorgehen läßt verschiedene Verteilungsformen zu.

Kontinuierliche Modellierung. Ein recht häufiges Vorgehen ist, die unendlich vielen gewöhnlichen Differentialgleichungen in kontinuierliche partielle Differentialgleichungen überzuführen, indem aus dem an sich diskreten Kettenlängenparameter s eine kontinuierliche Variable s gemacht wird. Dabei wird ein schwer kontrollierbarer Modellierungsfehler insbesondere bei kleinen Werten von s eingeschleppt – also leider gerade in einem Bereich, in dem häufig gute Messungen aus Experimenten vorliegen. Darüber hinaus entsteht bei diesem Vorgehen für eine Reihe von wichtigen Polymerisationsprozessen (die zu unbeschränkten Operatoren gehören) ein in der Umgebung von $s = 0$ unsachgemäß gestelltes Problem, das auch auf kleine Werte von s ausstrahlt und eine Regularisierung erfordert [14]. Diese Methode kann also in ihrem Fehler nur schlecht abgeschätzt werden und sollte für Prozesse, in denen auch kurze Ketten eine Rolle spielen, unbedingt vermieden werden. Außerdem sind selbst im gutartigen Fall die resultierenden partiellen Differentialgleichungen keineswegs leichter zu lösen als die ursprünglichen kinetischen Gleichungen.

Monte-Carlo-Methoden. Der Vollständigkeit halber möchten wir noch erwähnen, daß zur Analyse von stationären Lösungen von Copolymerisationssystemen Markov-Ketten verwendet werden, bei denen die Übergangswahrscheinlichkeiten von Zuständen ausgenutzt werden [21]. Die statistische Simulation der den kinetischen Gleichungen zugrunde liegenden zeitabhängigen Mastergleichungen wird ebenfalls schon seit längerer Zeit versucht [10, 19, 18, 16]. Sie erfordert allerdings einen enormen Rechenaufwand verglichen mit den anschließend darzustellenden neueren Methoden.

4 Adaptive diskrete Galerkin-Methoden

Wie oben dargestellt, lassen sich Polymerisationsprozesse mathematisch modellieren durch abzählbare Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen, die wir hier kurz schreiben wollen als

$$P'_s(t) = f_s(P_1(t), \dots, P_s(t)), \quad s = 1, \dots, s_{\max} \quad (1)$$

mit gegebener Anfangsverteilung $P_s(0)$. Der Einfachheit halber wollen wir das Galerkin-Schema im folgenden darstellen anhand der linearen Gleichung

$$P'_s(t) = (AP(t))_s \quad (2)$$

wobei der lineare Operator A als möglicherweise unbeschränkt angenommen wird. Ausgangspunkt der Entwicklung von diskreten Galerkin-Methoden war die Arbeit [9], worin ein diskretes gewichtetes inneres Produkt

$$(f, g) := \sum_{s=1}^{\infty} f(s)g(s)\Psi(s) \quad (3)$$

über eine (vorgewählte) *Gewichtsfunktion* Ψ definiert wurde. Dieses Produkt induziert eine Basis $\{l_j\}$ von Orthogonalpolynomen mit

$$(l_j, l_k) = \gamma_j \delta_{jk}, \quad \gamma_j > 0 \quad j, k = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die Lösung mittels dieser Basis darstellen in der Form

$$P_s(t) = \Psi(s) \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) l_k(s). \quad (5)$$

Einsetzen dieser Entwicklung in die Ausgangsgleichung (2), Multiplizieren mit einer Testfunktion $l_j(s)$, Summation über s , Vertauschung der Summationen bezüglich k und s und Benutzung der Orthogonalitätsrelation (4) generiert das abzählbare System

$$\gamma_j a'_j(t) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) (l_j, Al_k) \quad j = 0, 1, \dots \quad (6)$$

Falls die Darstellung (5) zulässig ist, so existiert auch eine Galerkin-Approximation

$$P_s^{(n)}(t) := \Psi(s) \sum_{k=0}^n a_k^{(n)}(t) l_k(s) \quad (7)$$

mit asymptotisch verschwindenden Koeffizienten $a_k^{(n)}$, die durch das zu (6) gehörige abgeschnittene Differentialgleichungssystem definiert sind.

Mitbewegte Gewichtsfunktion (moving weight function). Um den Index n abhängig von der verlangten Genauigkeit so klein wie möglich wählen zu können, wird die Gewichtsfunktion Ψ geschickt gewählt und dynamisch angepaßt. Als Beispiel geben wir die sogenannte *Schulz-Flory Verteilung*

$$\Psi_\rho(s) = (1 - \rho)\rho^{s-1}, \quad 0 < \rho < 1 \quad (8)$$

an, die sich speziell für die freie radikalische Polymerisation eignet. Sie erzeugt als Orthogonalpolynome die *diskreten Laguerre-Polynome* $l_k(s; \rho)$. Der darin enthaltene Parameter ρ läßt sich nun derart anpassen, daß über alle Zeiten t die ersten

beiden statistischen Momente der gesuchten Verteilung P_s und der Gewichtsfunktion $\Psi_\rho(s)$ übereinstimmen

$$\nu_0 = \sum_{s=1}^{\infty} \Psi_\rho(s) = 1 \quad \text{und} \quad \nu_1 = \sum_{s=1}^{\infty} s\Psi_\rho(s) = (1 - \rho)^{-1} = \frac{\mu_1}{\mu_0}. \quad (9)$$

Durch die Anpassung von ρ wird zugleich die Basis zeitabhängig mitgeführt. Anstelle der speziellen Schulz-Flory-Verteilung ist die flexiblere zweiparametrische Gewichtsfunktion [24, 23]

$$\Psi_{\rho,\alpha}(s) = (1 - \rho)^{1-\alpha} \binom{s-1+\alpha}{s-1} \rho^{s-1} \quad 0 < \rho < 1 \quad \alpha > -1, \quad (10)$$

vorzuziehen, welche die Schulz-Flory-Verteilung und die Poisson-Verteilung als Spezialfälle enthält. Sie erzeugt als Orthogonalbasis die *modifizierten* diskreten Laguerre-Polynome $l_k(s; \rho, \alpha)$.

Hilbertraum-Skala. Durch die Gewichtsfunktion $\Psi_{\rho,\alpha}$ wird eine Skala von Folgenräumen, also diskreten Hilberträumen definiert:

$$H_{\rho,\alpha} := \left\{ u \in \mathbf{R}^{\mathbf{N}} \mid \|u\|_{\rho,\alpha} = \sum_{s=1}^{\infty} u(s)^2 \Psi_{\rho,\alpha}^{-1} < \infty \right\}. \quad (11)$$

Eine Lösung $P_s(t) = u(s, t)$ muß also der Bedingung $u \in H_{\rho,\alpha}$ genügen, um eine Entwicklung der Form (5) und eine zugehörige Galerkin-Approximation (7) zu gestatten. Diese Bedingung fordert ein asymptotisches Abklingverhalten

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{P_s^2}{\Psi(s; \rho, \alpha)} = 0. \quad (12)$$

Eine genauere theoretische Analyse zeigt, daß der Parameter ρ die Existenz, Eindeutigkeit und Regularität der Lösung charakterisiert, während der Parameter α die ‘‘Distanz’’ zur Schulz-Flory-Verteilung beschreibt. Dies belegt der folgende Satz nach [22, 23], bei dem der Bequemlichkeit halber der zweite Parameter α weggelassen ist.

Theorem. *Betrachtet wird eine Skala von Folgenräumen H_ρ mit $\rho \in [\rho_0, 1)$, $0 < \rho_0 < 1$. Sei $J = [0, T_f] \subset \mathbf{R}$ und $F : J \times H_\rho \rightarrow H_{\bar{\rho}}$ stetiger Operator für $\bar{\rho} > \rho$ mit $F(t, u(0)) \in H_{\rho_0}$ auf J . Ferner gelte eine Lipschitz-Bedingung der Form*

$$\|F(t, u) - F(t, v)\|_{\bar{\rho}} \leq \frac{M}{(\bar{\rho} - \rho)^\gamma} \|u - v\|_\rho, \quad 0 < \gamma \leq 1,$$

für $t \in J$, $\bar{\rho} > \rho$ und $u, v \in H_\rho$. Dann hat für jedes $\rho \in (\rho_0, 1)$ das Anfangswertproblem

$$u'(t) = F(t, u(t)), \quad u(0) = \varphi \in H_{\rho_0}$$

eine eindeutige Lösung $u : [0, \delta(\bar{\rho} - \rho)^\gamma] \rightarrow H_{\bar{\rho}}$ mit $\delta = \min\{T_f, (Md_\gamma)^{-1}\}$ für eine Konstante $d_\gamma > 1$, die in konkreten Fällen berechnet werden kann.

Präprozessor. Zur Berechnung der Galerkin-Approximation muß die Matrix

$$(l_j, Al_k) = \sum_{s=1}^{s_{\max}} \Psi(s) l_j(s) Al_k(s)$$

ausgewertet werden. Diese Auswertung kann etwa bei der Schulz-Flory-Verteilung Ψ_ρ und einfachem Operator A analytisch durchgeführt werden. Bei hinreichend komplizierten Polymerisationsmechanismen müssen die Summen jedoch numerisch ausgewertet werden: hier kann nochmals die Struktur der Orthogonalbasis $\{l_j\}$ ausgenutzt werden, indem man die Summen durch die zur Gewichtsfunktion Ψ gehörige diskrete Gauss-Quadratur approximiert, wobei innerhalb einer Approximation mit $n + 1$ Entwicklungskoeffizienten $n + 1$ Gaussknoten ausreichen [23].

Linienmethode. Eine Möglichkeit zur Lösung der auftretenden abzählbaren Differentialgleichungssysteme ist, einen Ansatz vom Typ (7) mit fest vorgewähltem Abschneideindex n zu machen; die Wahl des Index kann im Zuge der Rechnung durch eine Fehlerschätzung kontrolliert werden. Ist der Approximationsfehler nach Ablauf der numerischen Integration zu hoch, so kann immerhin die gesamte Simulation mit höherem Index wiederholt werden. Ein solches Vorgehen entspricht bei partiellen Differentialgleichungen einer Linienmethode, wobei zuerst im Raum, dann in der Zeit diskretisiert wird.

Aus den berechneten Koeffizienten a_k ergeben sich die statistischen Momente durch einfache lineare Beziehungen – vergleiche [9] – so daß auch momentenabhängige Reaktionskoeffizienten kein ernsthaftes Problem für diese Art der mathematischen Behandlung darstellen. Ein Verfahren dieses Typs wurde in dem Programmpaket MACRON des Konrad-Zuse-Zentrums implementiert, mit dem eine Reihe von interessanten Problemen bearbeitet werden konnten [5, 1, 6]. Es benutzt allerdings bisher nur die einfache Schulz-Flory-Verteilung, da in diesem Fall der oben erwähnte Präprozessor im wesentlichen analytisch arbeiten kann. Zur Illustration geben wir hier eine Vergleichsrechnung für ein technisch relevantes Problem an.

Tab. 1: Rechenzeiten und berechnete Polydispersion als Funktion der maximalen Kettenlänge durch direkte steife Integration des ursprünglichen Differentialgleichungssystems – nach [17].

Kettenlänge	Rechenzeit ^{a)}	Dispersion ^{b)}
50	43	1.98
100	220	1.98
200	1.320	2.21
300	4.048	2.30
400	7.987	2.33
500	16.042	2.34

a) CPU sec Cyber 205

b) auf vier Dezimalziffern genaue Dispersion 2.404 berechnet in 18.1 sec auf einer Workstation mit diskreter Galerkin-Methode ($n = 5$).

Beispiel: Freie radikalische Polymerisation. Das zugrundeliegende chemische Problem ist in [17] beschrieben. Zur numerischen Lösung wählten die Autoren [17] die Methode der direkten numerischen Integration für wachsende maximale Kettenlänge s_{\max} – vergleiche Tabelle 1. Ignoriert man die Tatsache, daß die direkte Integration auf dem Supercomputer Cyber 205 nicht die gleiche Genauigkeit erzielt hat, so läßt sich – durch Vergleich der MFLOPS-Raten unter Berücksichtigung von LINPACK benchmark Tests – ein Beschleunigungsfaktor von mehr als 10.000 abschätzen! Beschleunigungsfaktoren dieser Größenordnung sind kein Einzelfall, sondern relativ typisch für eine größere Klasse von Problemen – siehe etwa die erst jüngst publizierten Resultate in [7].

Rothe-Methode. Die Linienmethoden-Variante der diskreten Galerkin-Methode hat – allen Anfangserfolgen zum Trotz – in komplizierten praktischen Problemen erhebliche Schwierigkeiten. So erweist sich eine saubere Abgleichung der verschiedenen auftretenden Fehler – Diskretisierungs-, Abschneide- und Quadraturfehler – bei genauer Analyse als schwierig, wenn nicht im allgemeinen Fall unmöglich. Aus diesem Grund wurde im nächsten Entwicklungsschritt – angeregt durch Arbeiten von Bornemann [2, 3] über parabolische partielle Differentialgleichungen – die Linienmethode ersetzt durch eine Rothe-Methode, bei der erst bezüglich der Zeit (mit Schrittweite τ) und sodann bezüglich der Orthogonalbasis diskretisiert wird. Mathematische Basis ist die Theorie der analytischen Halbgruppen – interessanterweise hat Hille [15] eben diesen Begriff anhand eines abzählbaren Differentialgleichungssystems (mit konstanten Koeffizienten) geprägt. Zur Illustration des Vorgehens nehmen wir an, wir hätten die Lösung $\varphi = u(t)$ der nichtlinearen Ausgangsgleichung (1) gegeben. Um eine Approximation u_1 der Lösung $u(t + \tau)$ zu erhalten, wenden wir ein semi-implizites Euler-Verfahren nach [8] an:

$$(I - \tau A)\Delta u = \tau f(\varphi), \quad u_1 = \varphi + \Delta u, \quad (13)$$

wobei A die Ableitung $f_u(\varphi)$ ist. So erhalten wir ein lineares Randwertproblem in einem Folgenraum, das wir durch eine diskrete Galerkin-Methode approximieren. In der numerischen Realisierung benötigt die Zeitschrittsteuerung eine Schätzung η_1 des Fehlers $\|u_1 - u(t + \tau)\|$ in der von dem inneren Produkt (\cdot, \cdot) induzierten Norm $\|\cdot\|$. Dazu lösen wir die Korrekturgleichung

$$(I - \tau A)\eta_1 = -\frac{1}{2}\tau^2 Af(\varphi), \quad u_2 = u_1 + \eta_1,$$

welche offenbar die gleiche Struktur wie (13) hat. Die Approximation u_2 ist von der Ordnung 2. Es ergibt sich so eine geschätzte Zeitschrittweite

$$\tau_{\text{new}} = \tau \sqrt{\frac{\text{tol}}{\|\eta_1\|}}$$

zu vorgegebener Toleranz tol . Der Abschneideindex n wird innerhalb dieses Approximationsschemas zeitabhängig derart angepaßt, daß die Approximationsgenauigkeit deutlich unterhalb tol liegt.

h-p-Methode. Die oben beschriebenen gewichteten Galerkin-Methoden verwenden globale Ansatzfunktionen, die in einer Reihe technischer Anwendungen mit vielgestaltigen Kettenlängenverteilungen nicht besonders geeignet erscheinen. In Anlehnung an das Vorgehen bei Finite-Elemente-Methoden für partielle Differentialgleichungen wurde deshalb auch hier als nächster Schritt eine lokale Basiswahl zusätzlich zur globalen Basiswahl entwickelt. Die lokale Basis orientiert sich am Gewicht $\Psi = 1$, führt also auf Tschebyscheff-Polynome t_k vom Grad k . Zusätzlich zur Variation des lokalen Grades k kann hierbei auch noch das lokale Intervall variiert werden – eine Technik, die im FEM-Bereich als h-p-Methode bezeichnet wird. Als Faustformel für die Kombination von globaler und lokaler Basis hat sich ergeben: *So global wie möglich, so lokal wie nötig.*

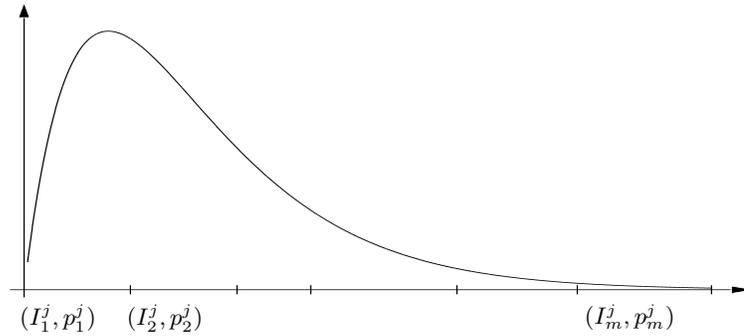


Fig. 2. Allgemeines h-p-Muster

Um eine Vorstellung von der doch recht komplizierten Struktur des erst jüngst entwickelten diskreten Multilevel-h-p-Algorithmus zu geben, wollen wir noch etwas ins Detail gehen. Wir starten von einer Unterteilung der s -Achse (Kettenlängenachse) wie in Fig. 2 und benutzen lokale Entwicklungen auf jedem Intervall I mit speziellen Polynomen bis zu einer Ordnung j . Die Anzahl der Entwicklungskoeffizienten kann von Intervall zu Intervall differieren, so daß die Form der Kettenlängenverteilung durch Variation von Gitter und Ordnungen aufgelöst werden kann. Die Knoten-Ordnung-Verteilung auf dem feinsten Level $\Delta = \{(I_1, p_1), \dots, (I_m, p_m)\}$ muß so gewählt werden, daß der rechnerische Aufwand so klein wie möglich ist. Die Konstruktion des Gitters startet in der Regel mit einem Anfangsintervall $I_l = \{1, \dots, s_{\max}\}$ und schreitet von Level zu Level durch Bisektion von Intervallen oder Erhöhen der Ordnung. Auf jedem Teilintervall I_l^j (l : Nummer des Intervalls, j : Nummer des Levels) erhalten wir eine Approximation

$$P_s^j |_{I_l^j} = \sum_{k=0}^{p_l^j} a_{k_l} t_{k_l}(s),$$

wobei die Polynome $t_{k_l}^j$ die bekannten Tschebyscheff-Polynome vom Grade k_l

sind, welche orthogonal auf dem diskreten Intervall I_i^j sind. Als Beispiel eines Übergangs zwischen zwei Levels betrachten wir Fig. 3:

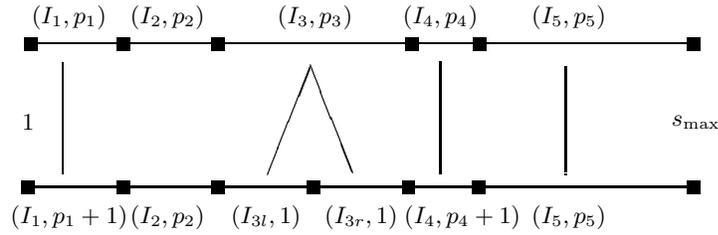


Fig. 3. Beispiel eines Übergangs in einem h-p-Multilevel-Algorithmus

Während hier auf den Intervallen I_1 und I_4 die Ordnung der lokalen Approximation erhöht wurde, wurde Intervall I_3 verfeinert. Die übrigen Intervalle werden aufgrund der Informationen der Fehlerschätzung nicht verändert.

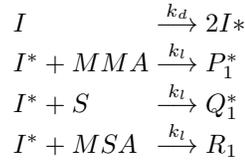
Der gesamte Algorithmus ist eingebettet in die Rothe-Methode wie oben beschrieben. Mit einer ausgereiften Version dieser Technik ist das Softwarepaket PREDICI nun flexibel in der Lage, multimodale Verteilungen oder Sprünge aufzulösen. Erst in dieser Verfeinerungsstufe des Algorithmus war es möglich, sämtliche interessanten Verteilungstypen und Prozesse zu behandeln, die in der industriellen Praxis eine Rolle spielen.

5 Ein komplexes Beispiel – radikalische Terpolymerisation

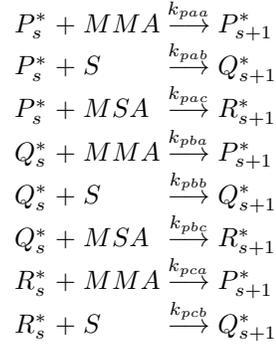
Die meisten industriellen Kunststoffe (z.B. Klebstoffe oder Lacke) sind Copolymere, d.h. sie bestehen aus mehreren Monomeren, wobei drei bis sieben Monomeren keine Seltenheit sind. In diesem Abschnitt wollen wir deshalb anhand eines in der Literatur wohldokumentierten Copolymerisationsproblems die Leistungsfähigkeit der adaptiven diskreten Galerkin-Methode exemplarisch illustrieren. Das zugrundeliegende Modell einer Copolymerisation mit den drei Monomeren MMA, Styrol und MSA wird in [12] beschrieben und dort mit Hilfe statistischer Zusatzannahmen untersucht. Im Gegensatz dazu kommt die diskrete Galerkin-Methode ohne solche weiter nicht nachprüfbaren Zusatzannahmen aus. Zur mathematischen Modellierung von Copolymerisationen wird oft ein “mehrdimensionaler” Ansatz gewählt, also bei zwei Monomeren anstelle einer Kettenlängenverteilung P_s eine Verteilung P_{sr} mit s Monomereinheiten vom Typ 1 und r Einheiten vom Typ 2. Dieser Ansatz führt zu einer enormen Aufblähung von Speicher und Rechenzeit. Aus diesem Grund verwenden wir hier eine Charakterisierung wie in [12], welche die (lebenden) Copolymere nach dem chemisch aktiven Kettenende klassifiziert. In unserem Beispiel der Terpolymerisation bezeichnet P_s das Polymer mit MMA, Q_s das Polymer mit Styrol und R_s das Polymer mit MSA als aktivem Ende.

Mit diesen Bezeichnungen erhält man das folgende Reaktionsschema

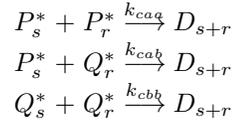
Initiierung:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Bei der Bestimmung der Reaktionskoeffizienten – der Index a ist verknüpft mit MMA , b mit Styrol, c mit MSA – unterscheidet man zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die Homopolymerisation – die Reaktion zwischen gleichen Monomeren – und den r -Werten, die den Quotienten zwischen Homopolymerisationskonstante und gemischter Konstante darstellen, zum Beispiel $r_{ab} = k_{paa}/k_{pab}$. Während die Bestimmung der r -Werte oft über isolierte Meßtechniken möglich ist, sind die absoluten Werte der k_{pii} oft nur mit Hilfe einer Parameteranpassung zu bestimmen. Die Koeffizienten sind in [12] angegeben.

mol · min/l		mol · min/l	
k_d	$6.25 \cdot 10^{-4}$	k_{pca}	$8.988 \cdot 10^3$
k_{paa}	$4.404 \cdot 10^4$	k_{pcb}	$1.056 \cdot 10^5$
k_{pab}	$8.007 \cdot 10^4$	k_{caa}	$2.547 \cdot 10^9$
k_{pac}	$8.897 \cdot 10^3$	k_{cab}	$5.688 \cdot 10^9$
k_{pba}	$1.65 \cdot 10^4$	k_{cbb}	$3.175 \cdot 10^9$
k_{pbb}	$1.056 \cdot 10^3$	k_l	1
k_{pbc}	$2.211 \cdot 10^5$		

Die Anfangswerte für den Initiator und die Monomere sind $I(0) = 0.1$, $MMA(0) = 0.8$, $S(0) = 2.8$, $MSA(0) = 0.4$. In den ersten 360 Minuten der Reaktion wird ein Feed von 0.001 l/min bei einem Anfangsvolumen des Reaktors von 0.3l vorgenommen. Der Feedstrom enthält Styrol in einer Konzentration

von 0.5 mol/l und MSA mit 1.4 mol/l. Alle anderen Größen starten mit Null. Danach wird der Reaktor auf Batchbetrieb umgeschaltet, d.h. die Reaktion wird ohne weitere Zugabe von Substanzen weitergeführt – in diesem Beispiel noch einmal 720 Minuten.

Folgende Fragen sind durch eine Simulation zu klären:

- Wieviel vom eingesetzten Monomeren wird im Laufe der Reaktion umgesetzt? (Eine Frage, die entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines Produktionsverfahrens ist. Gewünscht wird natürlich 100% Umsatz.)
- Wie sieht die Molmassenverteilung des Polymeren aus, welche Mittelwerte ergeben sich?

Im vorliegenden Problem konnten diese Fragen mit Hilfe des Softwarepaketes PREDICI auf Anrieb innerhalb einer halben Stunde auf einem PC mit 486/50-Prozessor beantwortet werden – inklusive Ein- und Ausgabe. Im folgenden sind einige der Resultate ausgewählt.

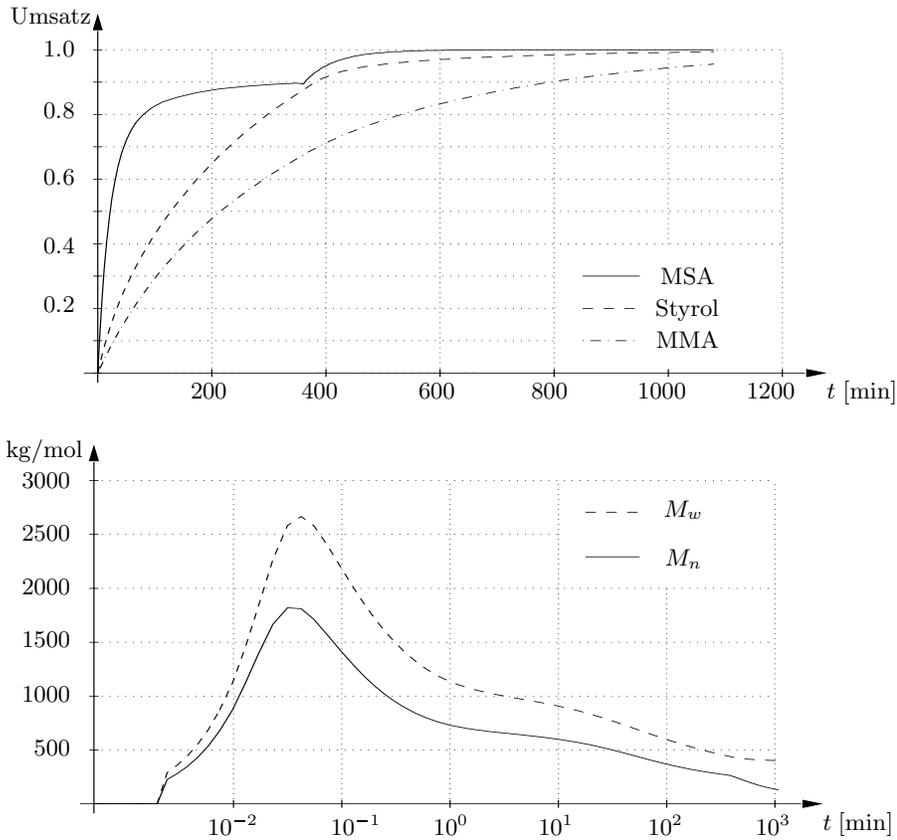


Fig. 4. oben: Umsätze der Monomeren MMA, Styrol, MSA
 unten: Mittlere Kettenlänge M_n und mittleres Gewicht M_w

In Fig. 4 sind die Umsätze der einzelnen Monomeren und der zeitabhängige Verlauf der mittleren Kettenlänge und des mittleren Gewichts des produzierten toten Polymeren zu sehen. Der Umsatz für MMA ist zu jedem Zeitpunkt kleiner als der für die anderen Monomere, so daß gegen Ende der Reaktion hauptsächlich MMA in die Polymermoleküle eingebaut wird, was wir weiter unten beim Zusammensetzungsverhältnis noch sehen werden. Die mittlere Kettenlänge des Polymeren erreicht in der Anfangsphase der Reaktion fast 2.000, was einer maximalen Kettenlänge von ca. 10.000 entspricht. Bei einer direkten Integration des Modells als Differentialgleichungssystem müßten also zeitweise bis zu 40.000 Differentialgleichungen gelöst werden. Bei $t=1$ beträgt die mittlere Kettenlänge dann nur noch 700, am Ende dann 130.

Aus der Bilanzierung des verbrauchten Monomeren läßt sich leicht die Zusammensetzung des gesamten Polymeren über die Zeit ermitteln (Fig. 5).

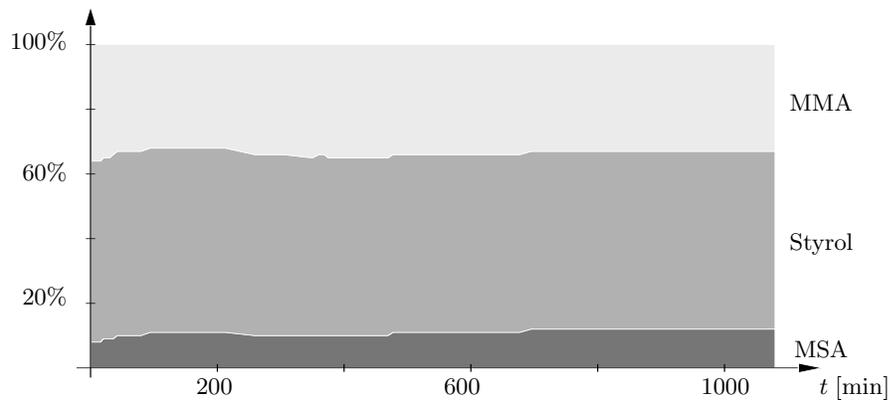


Fig. 5. Zusammensetzung des gesamten Copolymeren über die Zeit

In Fig. 6 ist das gesamte lebende Polymer ($P_s + Q_s + R_s$) in einer sehr frühen Phase der Reaktion zu sehen. Die Schwingungen für kleine Polymergrade sind tatsächlich aufgrund der verschiedenen Übergänge in den Wachstumsschritten enthaltene Strukturen für den oligomeren Bereich —hierbei zeigt sich die Stärke des h-p-Algorithmus.

Im weiteren Verlauf der Reaktion glätten sich die Verteilungen, so daß dann im Prinzip nur das tote Polymere interessant wird. Dabei bildet sich in der semibatch-Phase eine unimodale Verteilung heraus. Nach der Umschaltung auf den Batchbetrieb werden allerdings hauptsächlich kurze Ketten gebildet, so daß mit der Zeit ein zweites Maximum entsteht (Fig. 7). Die reine Information aus den Mittelwerten würde diese Feinstruktur der Verteilung nicht auflösen können.

Schließlich kann man aufgrund der Tatsache, daß in radikalischen Polymerisationen die lebenden Ketten nur sehr kurz leben, die Zusammensetzungsverteilung des Polymeren folgendermaßen berechnen. Dazu definiert man integrale Verteilun-

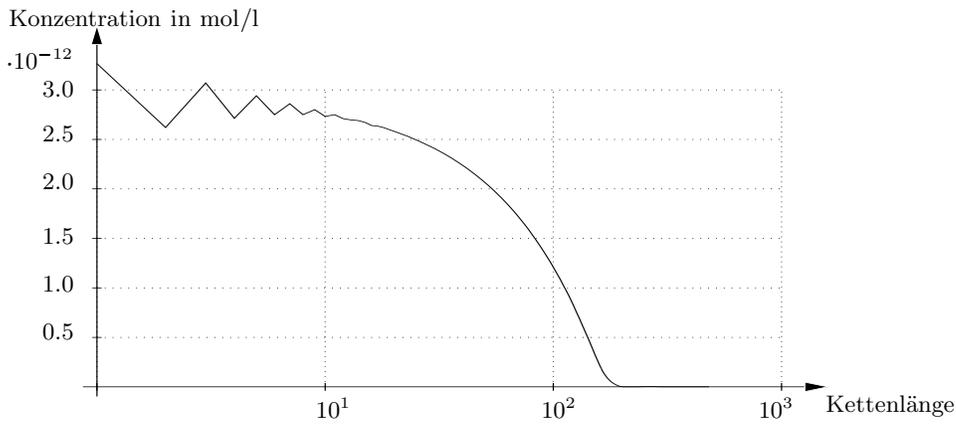


Fig. 6. Verteilung des lebenden Copolymeren in der Anfangsphase ($t = 0.001$ min)

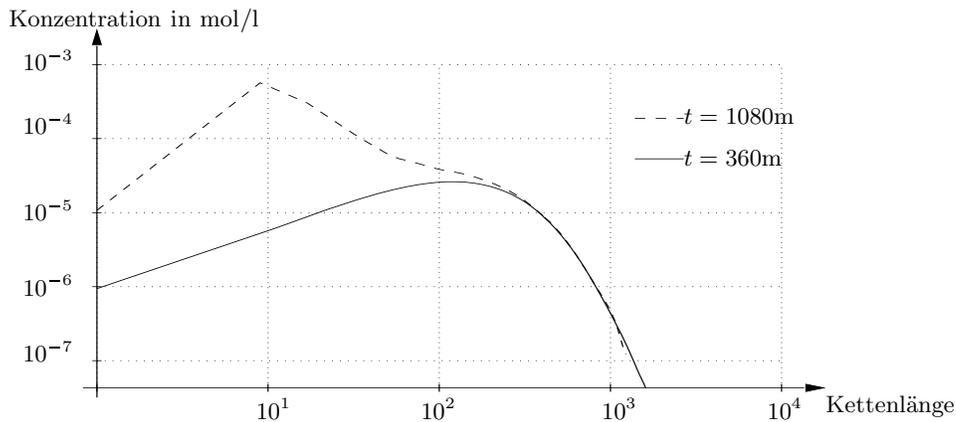


Fig. 7. Verteilung des toten Polymeren am Ende der Semibatch-Phase ($t = 360$ min) und der Batch-Phase ($t = 1080$ min)

gen wie etwa

$$\bar{P}_s(t) = \int_0^t P_s(t) dt .$$

Die Größe \bar{P}_s zählt (bis auf Normierung) die Anzahl der Copolymeren mit MMA in fester Position s . Das Verhältnis $\bar{P}_s : \bar{Q}_s : \bar{R}_s$ gestattet also differenzierte Aussagen über die Zusammensetzung der Ketten. Für $t = 360$ min und $t = 1.080$ min sind solche Zusammensetzungsverteilungen in Fig. 8 gezeigt. Aufgrund des geänderten Reaktionsverhaltens in der Batchphase verschiebt sich die Zusammensetzung für kurze Ketten gegen Ende der Reaktion deutlich. Auch dies könnte in einer Momentenanalyse so nicht herausgearbeitet werden.

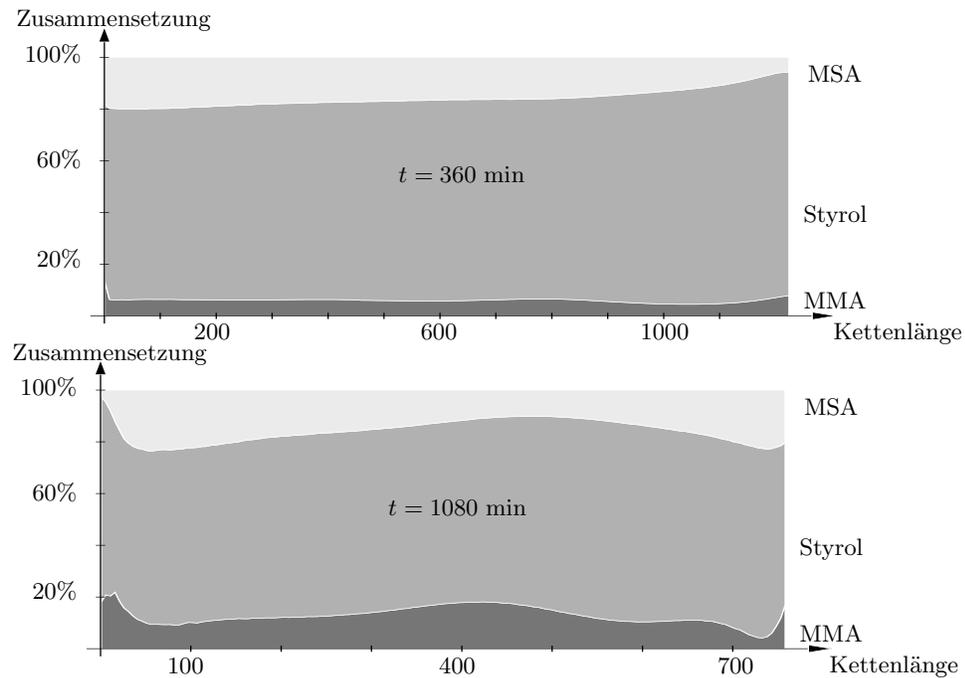


Fig. 8. Zusammensetzung des Copolymeren über die Kettenlänge

Zusammenfassung

Die enorme algorithmische Beschleunigung durch diskrete Galerkin-Methoden für abzählbare Differentialgleichungssysteme hat der Simulation von Polymerisationsprozessen neue, industriell relevante Problembereiche eröffnet, die mit den bis dahin verfügbaren Methoden nicht zugänglich waren. In der industriellen Praxis haben die neuen Methoden jedoch erst wirklich Einzug gehalten, seitdem sie in Form ausgereifter Software mit anwenderfreundlicher Oberfläche zur Verfügung stehen.

Literatur

1. J. Ackermann, M. Wulkow: *MACRON – A Program Package for Macromolecular Reaction Kinetics*. Konrad-Zuse-Zentrum, Preprint SC 90-14 (1990)
2. F.A. Bornemann: *An Adaptive Multilevel Approach to Parabolic Equations I. General Theory and 1 D Implementation*. IMPACT Comput. Sci. Engrg. **2**, page 279 (1990)
3. F.A. Bornemann: *An Adaptive Multilevel Approach to Parabolic Equations II. Variable Order Time Discretization Based on a Multiplicative Error Correction*. IMPACT Comput. Sci. Engrg. **3**, page 93 (1991)
4. R. Bradel, A. Kleinke, K.-H. Reichert: *Molar Mass Distribution of Microbial Poly (D-3-Hydroxybutyrate) in the Course of Intracellular Synthesis and Degradation*. Makromol. Chem., Rapid Commun. **12**, page 583 (1991)

5. U. Budde, M. Wulkow: *Computation of Molecular Weight Distributions for Free Radical Polymerization Systems*. Chem. Ing. Sci. **46**, pages 497-508 (1991)
6. P. Canu, W.H. Ray: *Discrete Weighted Residual Methods Applied to Polymerization Reactions*. Computers Chem. Engrg. **15**, page 549 (1991)
7. M. Deady, A.W.H. Mau, G. Moad, T. Spurling: Makromol. Chem. **194** (1993)
8. P. Deuflhard: *Recent Progress in Extrapolation Methods for Ordinary Differential Equations*. SIAM Review **27**, page 505 (1985)
9. P. Deuflhard, M. Wulkow: *Computational Treatment of Polyreaction Kinetics*. IMPACT Comput. Sci. Engrg. **1**, page 269 (1989)
10. K.F.O'Driscoll, M.E. Kuindersma: *Monte Carlo simulation of pulsed laser polymerization*. Macromol. Theory Simul. **3** (1994)
11. K.H. Ebert, P. Deuflhard, W. Jaeger (Eds.): *Modelling of Chemical Reaction Systems*. Springer Series Chem. Phys. (1981)
12. U. Engelmann, G. Schmidt-Naake: Makromol. Chem., Theory Simul. **2** (1993)
13. M. Frenklach, S.J. Harris: *Aerosol Dynamics Modeling Using the Method of Moments*. J. Colloid Interface Sci. **118**, No. 1 (1987)
14. H. Gajewski, K. Zacharias: *On an Initial Value Problem for a Coagulation Equation with Growth Term*. Math. Nachr. **109**, pages 135-156 (1982)
15. E. Hille: *Pathology of Infinite Systems of Linear First Order Differential Equations with Constant Coefficients*. Ann. Math. Pura. Appl. **55**, page 133 (1961)
16. H.P. Breuer, J. Honerkamp, F. Petruccione: Comput. Polym. Sci. **1**, page 233 (1991)
17. Ch.H.J. Johnson, G. Moad, D.H. Solomon, Th.H. Spurling, D.J. Vearing: *The Application of Supercomputers in Modeling Chemical Reaction Kinetics: Kinetic Simulation of "Quasi-Living" Radical Polymerization*. Aus. J. Chem. **43**, page 1215 (1990)
18. G.G. Lowry: *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*. M. Dekker Inc., N.Y. (1970)
19. J. Lu, H. Zhang, Y. Yang: *Monte Carlo simulation of kinetics and chain-length distribution in radical polymerization*. Makromol. Theory Simul. **2** (1993)
20. W.H. Ray: *On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors*. J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. **C8**, pages 1-56 (1972)
21. P. Wittmer, K.-D. Hungenberg: *Distribution of Degrees of Polymerization in Free-Radical Copolymerization*. In: K.H. Reichert, W. Geiseler: *Polymer Reaction Engineering*. VCH, Weinheim (1989)
22. M. Wulkow: *Numerical Treatment of Countable Systems of Ordinary Differential Equations*. Thesis and Technical Report TR 90-8, Konrad-Zuse-Zentrum Berlin (1990)
23. M. Wulkow: *Adaptive Treatment of Polyreactions in Weighted Sequence Spaces*. IMPACT Comput. Sci. Engrg. **4**, pages 152-193 (1992)
24. M. Wulkow, P. Deuflhard: *Towards an Efficient Computational Treatment of Heterogenous Polymer Reactions*. In: S.O. Fatunla (Ed.), *Computational Ordinary Differential Equations*. University Press, Nigeria, page 287 (1992)