# 1 Zusammenfassung

Mit Unterstützung von Simulationen wurde ein Acrylat-Copolymer hergestellt, welches neue Strukturmerkmale (hart/weich Segmente) aufweist. Das radikalisch in tech. Xylol dargestellte Copolymer sollte aus den Monomeren Styrol (S), n-Butylacrylat (n-BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure (AS) bestehen. Da der Anteil an Acrylsäure im Copolymer sehr gering ist, wurde dieses Monomer bei den weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Das herzustellende Copolymer sollte eine möglichst große mittlere Sequenzlänge der Monomeren Styrol und n-BA besitzen. Zusätzlich sollte eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und ein niedriges Molekulargewicht ($M_n$ < 3000 g/mol) erzielt werden.

Zu Beginn wurden die Copolymerisationsparameter aus Literaturdaten ermittelt. Anhand eines selbst geschriebenen Programmes (Copofor2.EXE) können sowohl das Copolymerisationsverhalten bei differentiellen Umsatz, als auch die Übergangswahrscheinlichkeiten bequem bestimmt werden. Mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten ist es möglich, die für die Materialeigenschaft des herzustellenden Copolymers wichtige Sequenzkettenlängenverteilung schnell und einfach zu bestimmen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden dabei aus den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung ermittelt. Zur Illustration des Copolymers werden zusätzlich mit diesem Programm Kettenausschnitte mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode simuliert. Ein zweites Programm (Neudata.EXE) bestimmt die Monomerzusammensetzung der Reaktionslösung aus der Copolymerzusammensetzung.

Anschließend wurde die Homoübergangswahrscheinlichkeit bzw. die mittlere Sequenzkettenlänge eines beliebigen Copolymers in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung, den Copolymerisationsparametern und des Produktes der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$ dargestellt, um den Einfluß dieser Parameter auf die Sequenzkettenlänge zu quantifizieren.

Es stellte sich heraus, daß die Sequenzen der Monomere des zu synthetisierenden Copolymers, bedingt durch die vorgegebenen relativ kleinen Copolymerisationsparameter, nur sehr kurz werden. Besonders die beiden Monomere n-BA und Styrol neigen bei niedrigen Temperaturen zu einem "alternierenden" Einbau im Copolymer.

Es wurde daher nach anderen Möglichkeiten der Sequenzverlängerung gesucht. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und durch das Auftrennen des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere wurde das Ziel der Herstellung eines Produktes mit besonderen Strukturmerkmalen erreicht. Um die geforderte gute Löslichkeit der beiden Copolymere ineinander zu erhalten, standen verschiedene Möglichkeiten, wie die Copolymerzusammensetzung und die Art des Lösungsvermittlers zur Verfügung. Eine besonders gute gegenseitige Löslichkeit der Copolymere ergab sich, wenn das HEMA in beiden Copolymeren als Löslichkeitsvermittler dient. Durch diese Maßnahme konnte die mittlere Sequenzlänge der beiden ineinander löslichen Copolymere wesentlich verlängert werden.

Nach Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei einer Temperatur von 180°C nach Kélen-Tüdös, wurden die Sequenzlängenverteilungen der beiden Copolymere berechnet. Anschließend erfolgte die Bestimmung der relativen "Radikalaktivität" der Monomere, um das Copolymerisationsverhalten dieser Monomere beschreiben zu können.

Da kinetische Daten des Monomers HEMA nur unvollständig bzw. widersprüchlich vorlagen, wurden bei 60°C kinetische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Auswertung kam die Differentialmethode und die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten. Die kinetischen Untersuchungen ergaben, daß das HEMA nach der idealen kinetischen Polymerisationsgleichung polymerisiert, wenn eine Lösungspolymerisation auftritt. Es lies sich insbesondere kein unerwünschter Gel- oder Glaseffekt nachweisen, welche das Polymerisationsverhalten in einer unerwünschten Art und Weise beeinträchtigt hätten. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden gegen die Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösungsmittel aufgetragen, wobei mit steigender Dielektrizitätskonstante eine leichte Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt:

| Lösungsmittel | Dielektrizitätskonstante DK | Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante [$L \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$] |
|---|---|---|
| Dioxan | 2,21 | $6,35 \cdot 10^{-4}$ |
| Ethanol | 24,3 | $9,24 \cdot 10^{-4}$ |
| DMF | 36,71 | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| DMSO | 48,9 | ($2,43 \cdot 10^{-3}$) eventuell höhere Initiatorzerfallsgeschwindigkeit |
| Xylol | 2,4 | Fällungspolymerisation |

Tab. 1.1: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Hydroxyethylmethactrylat bei 60°C, Initiator: Dilaurylperoxid

Weitere kinetische Versuche bei 180°C in verschiedenen Lösungsmitteln (Tetrahydronaphtalin, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Diphenylmethan, Decalin, Diphenylether, Ethylbenzol, o-Xylol und p-Xylol) zeigten, daß bei diesen hohen Temperaturen Übertragungsreaktionen eine wichtige Rolle bei der Polymerisation spielen. Es stellte sich dabei heraus, daß die meisten in Betracht kommenden Lösungsmittel für eine kinetische Untersuchung durch einen extrem hohen Anteil an Übertragungsreaktionen ungeeignet sind. Als ideales Lösungsmittel für kinetische Versuche bei 180°C zeichnet sich Diphenylether aus, zumal hier keine Übertragungsreaktionen auftreten. Als Lösungsmittel mit hoher Übertragungstendenz erwiesen sich statt dessen Diphenylmethan und Ethylbenzol, wobei letzteres auch im technischen Xylol vorhanden ist. Die kinetischen Versuche bei 60°C in Ethanol wurden anschließend auch mit dem Simulationsprogramm "PREDICI" integral ausgewertet, um weitere Aussagen über das Polymerisationsverhalten zu erhalten.

Die beiden darzustellenden Copolymere wurden anschließend in einer Kleintechnikumsanlage bei Temperaturen von 165°C - 210°C und Verweilzeiten von 7 bis 35 Minuten in tech. Xylol bzw. Ethylbenzol synthetisiert. Als Initiator für die Polymerisation erwies sich das Di-*tert*-butylperoxid als ideal. Durch Mischung der so in der Kleintechnikumsanlage hergestellten Copolymere wurde der gewünschte Lack hergestellt und anschließend untersucht. Der hergestellte Lackrohstoff erwies sich als kratz- und schlagfest, was auf die neuen Strukturmerkmale zurückzuführen ist.