10 Ermittlung der relativen “Radikalreaktivität“

Zur Ermittlung der relativen Radikalreaktivität sind energetische, polare und sterische Effekte zu berücksichtigen. Bei identischen Monomerkonzentrationen können diese Effekte bzw. die relative Radikalreaktivität abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten kann jetzt ermittelt werden, mit welchem Monomer die Radikale bevorzugt reagieren.

	Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,333	*
Monomer M2	Styrol	0,333	+
Monomer M3	BA	0,333	o

Tab. 10.1: Molenbrüche in der Monomerlösung und verwendete Symbole

Bei den jetzt verwendeten identischen Molenbrüchen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten nun:

$p_{11} = 0{,}4403$	$p_{21} = 0{,}5698$	$p_{31} = 0{,}4481$
$p_{12} = 0{,}3966$	$p_{22} = 0{,}1994$	$p_{32} = 0{,}3906$
$p_{13} = 0{,}1631$	$p_{23} = 0{,}2308$	$p_{33} = 0{,}1613$

Tab. 10.2: Übergangswahrscheinlichkeiten, bei identischen Monomermolenbrüchen im Copolymer

Die Monte-Carlo Simulation ergibt für diese Monomermolenbrüche mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten das folgende Ergebnis:

```
**+*+*++o+****o**+**++*o+oo+**+o**+*+o*+*++***o**+++**o***+o+o+*
*+oo+*+*o+o**+*o*o+*++*o****++*o+*o+o+*+**+**+**++*+*o**+***+*+*
++o*++o+***+o*++***+oo+o**++++*+*+*+**+**o+*+*+**+*+*+*+*+**++*+
++***++*+o*o*o*oo+*+*+**+oo+o*+o++*+o*++*o+**+*o+*o*+*+**+o*++**
***+*+**+**+*+++o***+++o+**++o*+*o**+**o++***+*o*+o**+o*+*o*****
++oo+o+o+o+*+*++o+**+*+**+o**o**++*+o++o***o*++***oo+o**+*o***o*
o*o+*o*o*+*+**+*+***+*+*+**+o*ooo***o**+o*+***o+o**++o***+**+*+*
**+*+oo***o****oo++*oo*+***o+**+*+**o+++o**+*+o*****+**+**++*+o*
```

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,485

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,330

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,185

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei identischen Monomermolenbrüchen sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,4403$	1,787
Styrol	$p_{22} = 0,1994$	1,249
n-BA	$p_{33} = 0,1613$	1,192

Tab. 10.3: Mittlere Sequenzlängen, identische Monomermolenbrüche im Copolymer

10.1 Reaktivität des HEMA-Radikals

Das Radikal HEMA addiert bei gleichen Monomermolenbrüchen bevorzugt sein eigenes Monomer (44%). Das HEMA-Radikal ist also relativ reaktiv (hohe Homoadditionswahrscheinlichkeit). Fast ebenso häufig addiert HEMA das relativ elektronenreiche Styrol (40%). Eine Addition des elektronenarmen n-BA tritt aber sehr selten auf (16%). Bei Reaktionen des HEMA-Radikals spielt also die Monomerpolarität eine gewisse Rolle.

10.2 Reaktivität des Styrolradikals

Das elektronenreiche Styrol addiert das elektronenärmere HEMA stark bevorzugt (57%). In einem niedrigeren Anteil addiert es weiterhin das in dieser Gruppe elektronenärmste Monomer, das n-BA, mit einer Wahrscheinlichkeit von 23%. Die Homoaddition tritt nur mit ähnlich geringer Wahrscheinlichkeit auf (20%). Das Styrolradikal ist also wesentlich reaktionsträger als das HEMA, da die Wahrscheinlichkeit einer Homoaddition nur sehr klein ist. Die Addition des Styrols zum entgegengesetzt polarisierten HEMA ist stark bevorzugt. Unerwarteterweise ist die Addition eines Styrolradikals an das n-BA langsamer. Dies deutet darauf hin, daß die Addition des Styrolradikals am n-BA sterisch gehindert und / oder relativ energieaufwendig ist. Beim energiearmen Styrolradikal können demnach die sterischen Wechselwirkungen und Energieinhalte eine entscheidende Rolle bei der Addition spielen.

10.3 Reaktivität des n-Butylacrylatradikals

Das n-Butylacrylatradikal, welches außer der sehr voluminösen Butylestergruppe keine weiteren radikalstabilisierenden Substituenten aufweist, ist relativ energiereich. Die Homoaddition des elektronenarmen n-BA tritt nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auf (16%), was für eine starke sterische Hinderung sprechen kann. Das n-BA addiert dadurch bevorzugt das sterisch nicht ganz so gehinderte HEMA (45%). Die Addition am elektronenreichsten Monomer, dem Styrol, findet zu einem etwas geringeren Anteil statt

(39%). Die undifferenzierte Addition des n-Butylacrylatradikals an ein HEMA- bzw. an ein Styrol-Molekül deutet darauf hin, daß bei der Addition des energiereichen n-Butylacrylatradikals polare Effekte keine Rolle spielen können, da sonst die Additionswahrscheinlichkeit zum Styrol wesentlich höher wäre (elektronenreicher und energieärmer).

10.4 Einbauwahrscheinlichkeit im Copolymer

Der niedrige Anteil an n-BA im Copolymer zeigt, daß das n-BA sehr energiereich bzw. stark sterisch gehindert ist, so daß die andern beiden Monomere wesentlich häufiger im Copolymer eingebaut werden. HEMA wird durch seine mittlere Stellung in der Polarität und der hohen Homowachstumsgeschwindigkeit stark bevorzugt ins Copolymer eingebaut. Styrol, dessen Radikal relativ energiearm ist, wird zu etwa dem Anteil, wie er in der Monomermischung vorliegt (33,3% Styrolanteil in der Monomermischung, 33,0% Styrolanteil im Copolymer) eingebaut.