11 Berechnung der darzustellenden Copolymere

11.1 Berechnung des styrolreichen Copolymers (harter Anteil)

Wie die Berechnungen über die Hildebrand´schen Parameter ergeben, soll das styrolreiche Copolymer einen Anteil von 65% Styrol und nur einen kleinen Anteil (ca. 5%) an n-BA haben. Der HEMA-Anteil ist durch die OH-Zahl von ca. 30% vorgeben. Die dafür notwendige Monomermischung wurde für dieses Copolymer mit Hilfe des Programms "Neudata.exe" berechnet.

	Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,166	*
Monomer M2	Styrol	0,764	+
Monomer M3	BA	0,070	o

Tab. 11.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, styrolreiches Copolymer

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei der Darstellung des styrolreichen Copolymers:

$p_{11} = 0{,}1886$	$p_{21} = 0{,}3595$	$p_{31} = 0{,}1937$
$p_{12} = 0{,}7820$	$p_{22} = 0{,}5791$	$p_{32} = 0{,}7769$
$p_{13} = 0{,}0295$	$p_{23} = 0{,}0614$	$p_{33} = 0{,}0294$

Tab. 11.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Monte-Carlo Simulation ergibt für das styrolreiche Copolymer das folgende Ergebnis:

++++*++++++**++*++*+++*+**++*+**+o+o++*+*++o++++*+**+**+*++o+*+*
+**o*+o++*+**++++*+*+*++++*++o++*+*+++++++*+++*++++*++*++*+*++o*
+*++++o++o+++o+*+*++*+*+*+++*+*+*++++*+o**+++++*+++**++++++*++++
+++*+*+*+++*++*++o++*+++*++*++*+++++*+o+*+++*++***+++++++o++*++*
+++**+++++++++*++**++++++*++o+*++*++*+*+++*+*+**+*+*+*+*+o*+*+
++++++***+++++*+++++++++*++*+*+o+++*++*+*+*+*+++**++*++*+++++*
++*+*+*+++*+*+**++++o*++++*+o*++*o+*++*++++++*+**++*++***++*+*++
+**++++++**++++o+*++++*+*+*++*+o+++*++*++++**++*+*+**+*++++++o+*

Anteil des HEMA (M1) im Copolymer: 0,300

Anteil des Styrol (M2) im Copolymer: 0,650

Anteil des n-BA (M3) im Copolymer: 0,050

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im styrolreichen Copolymer sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}1886$	1,232
Styrol	$p_{22} = 0{,}5791$	2,376
n-BA	$p_{33} = 0{,}0294$	1,030

Tab. 11.1.3: Mittlere Sequenzlängen, styrolreiches Copolymer

Die Monte-Carlo-Simulation zeigt, daß sehr lange Styrolsequenzen entstehen, während die HEMA-Anteile nur sehr kurze Sequenzlängen aufweisen. Eine Anhäufung an n-BA ist wegen des geringen Gehaltes nicht gegeben. Beim n-BA tritt z.B. eine Sequenzlänge von zwei zu weniger als 3% auf. Die "alternierenden" Sequenzstücke von Styrol und n-BA können durch die Trennung von n-BA und Styrol und durch eine höhere Temperatur wirksam vermieden werden, obwohl noch eine schwache Tendenz zum wechselseitigen Einbau zu erkennen ist. Die Sequenzlängenverteilung läßt sich auch durch die Homo-übergangswahrscheinlichkeit berechnen:

$$(\mathrm{n}_1)i = \mathrm{p}_{11}{}^{i-1} \cdot (1 - \mathrm{p}_{11}) \qquad (7)$$

Die Sequenzlängenverteilung des styrolreichen Copolymers ist:

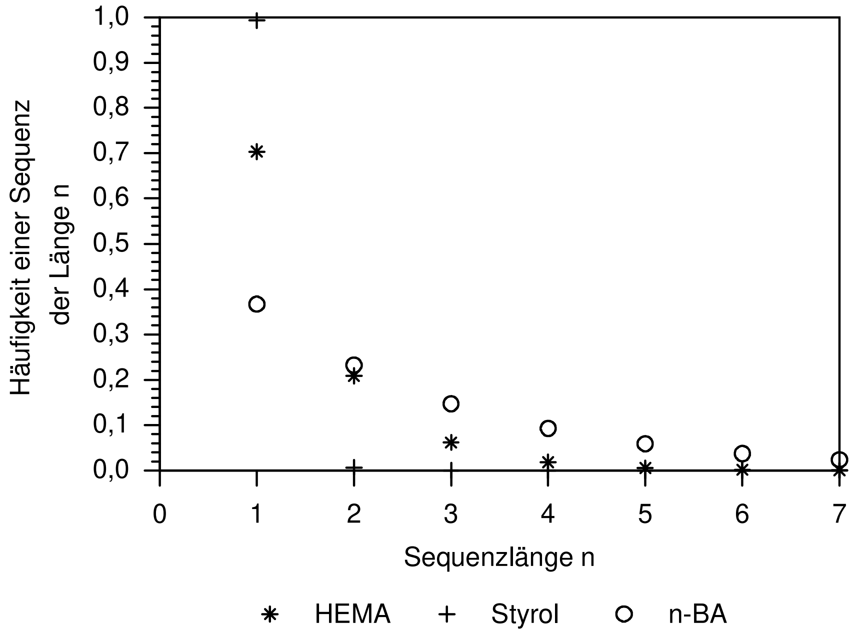

Abb. 11.1.1: Sequenzlängenverteilung des styrolreichen Copolymers

11.2 Berechnung des n-butylacrylatreichen Copolymers (weicher Anteil)

Das n-BA-reiche Copolymer sollte den gleichen Anteil an HEMA wie das styrolreiche Copolymer besitzen, um möglichst eine gute gegenseitige Löslichkeit zu erzielen. Der Anteil an n-BA und Styrol sollte aber bei dem zweiten Polymer vertauscht sein. Die Berechnung mit "Neudata.exe" ergibt dann für ein Copolymer mit einem Gehalt von 30% HEMA, 5% Styrol und 65% n-BA einen Monomermolenbruch von 14% HEMA, 2,7% Styrol und 83,3% n-BA. Der Monomermolenbruch für n-BA ist also sehr hoch. Die Monte-Carlo-Simulation für dieses Copolymer ergibt nun:

	Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,140	*
Monomer M2	Styrol	0,027	+
Monomer M3	BA	0,833	o

Tab. 11.2.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, n-BA-reiches Copolymer

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei den jetzt verwendeten Molenbrüchen nun:

$p_{11} = 0,2963$	$p_{21} = 0,2878$	$p_{31} = 0,3024$
$p_{12} = 0,0515$	$p_{22} = 0,0194$	$p_{32} = 0,0508$
$p_{13} = 0,6522$	$p_{23} = 0,6928$	$p_{33} = 0,6468$

Tab. 11.2.2: Übergangswahrscheinlichkeiten, n-BA-reiches Copolymer

Die Monte-Carlo-Simulation ergibt nun das folgende Ergebnis:

```
oooooo*ooo+oooo+oo*oo*o**oo*o*o+ooo*ooooooo*ooo***+*ooo*o*o**ooo
o*oo**ooooo*ooo**oooooo*ooooo*oooo+o*o*+o**o*o+oo+oo**+ooo*ooooo
*+o**ooo**o***oooooooooo*oo*oooooo*ooo+*oooooo**o*ooooo*oooo*ooo
*o**oo*o*o+*o**+o*o*o**o*o+o*oo**oo*ooo*o+****oo*oooo+ooooooooo+
oooo*o*o*o*ooo**oo*oo*ooooo+o+oooo*oooooo*ooo+o*ooo*oo*ooo**oooo
*o+oooooo+o**oo*oo***oo*o+ooooooo+oo**o*o*ooooo*oooooo*+**o+o**o
**ooo**ooo**+oo*o+ooo*oo**ooo*+ooo*o*o*o*oooooo**oooo*oo*ooooo*o
*oo*****o+oo+*oo*ooooo*o*ooo*oooo***o*ooo***oo***ooooo+**oo***oo
```

Anteil des HEMA (M1) im Copolymer: 0,300

Anteil des Styrol (M2) im Copolymer: 0,050

Anteil des n-BA (M3) im Copolymer: 0,650

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im n-BA-reichen Copolymer sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}2963$	1,421
Styrol	$p_{22} = 0{,}0194$	1,020
n-BA	$p_{33} = 0{,}6468$	2,831

Tab. 11.2.3: Mittlere Sequenzlängen, n-BA-reiches Copolymer

Die Monte-Carlo-Simulation zeigt, daß sehr lange n-BA-Sequenzen entstehen. Die HEMA-Sequenzen sind, entgegengesetzt zu dem styrolreichen Copolymer, relativ lang. Die Styrolmoleküle sind, wie die n-BA-Moleküle im harten Copolymer, in die Copolymerisationskette eingestreut. Eine Anhäufung von Styrol ist wegen seines geringen Gehaltes nicht gegeben. Die Seqenzlängenverteilung dieses Copolymers ist:

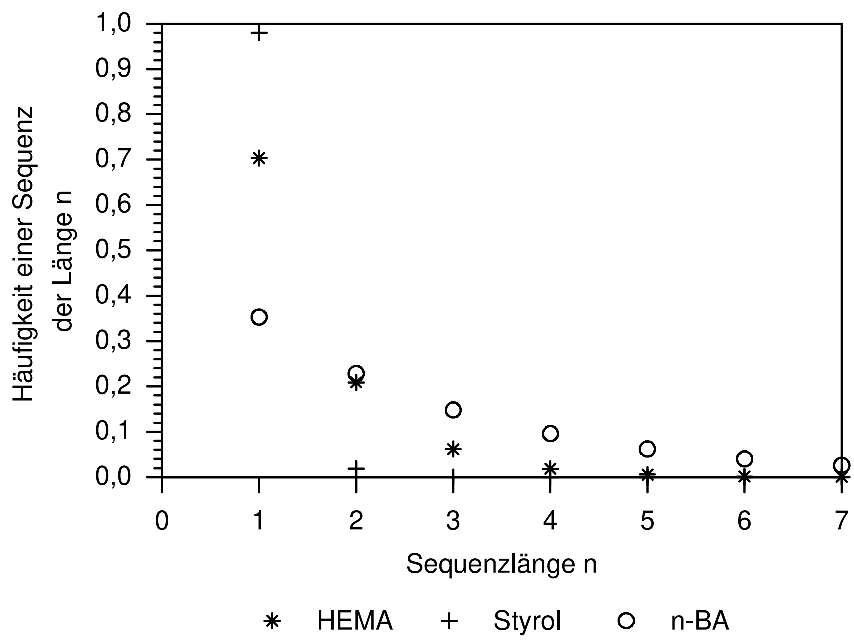

Abb. 11.2.1: Sequenzlängenverteilung des n-BA-reichen Copolymers

Sowohl die Sequenzlängen von HEMA als auch die von n-BA sind länger als bei der Copolymerisation bei 60°C. Besonders die Sequenzlängen von n-BA sind sehr lang, was sich schon aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit von n-BA (65%) ablesen läßt. Styrolmoleküle sind aber, bedingt auch durch deren niedrige Konzentration, nur einzeln anzutreffen.

11.3 Ergebnisse der Berechnungen

Es läßt sich also feststellen, daß die Sequenzlängen von Styrol bzw. von n-BA wesentlich länger sind, als im nicht aufgetrennten Copolymer. Das Ziel eines Copolymers aus den Bestandteilen Styrol, n-BA und HEMA mit möglichst langen Sequenzlängen kann also durch eine möglichst hohe Polymerisationstemperatur (180°C) und durch die Trennung in ein styrolreiches (hartes) und in ein n-butylacrylatreiches (weiches) Copolymer erreicht werden. Bei dieser Auftrennung des Copolymers in zwei Copolymere wird eine gute Löslichkeit durch die in beiden Gruppen vorhandenen Hydroxygruppen des HEMAs erreicht. Durch die niedrigen Sequenzlängen des HEMA-Anteils werden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen reduziert, und intermolekulare Wasserstoff-brückenbindungen vermehrt gebildet. Dies bewirkt relativ starke Wasserstoffbrücken-bindungen zwischen den beiden Copolymeren. Ein kleiner Anteil des jeweiligen anderen Monomeren erhöht zusätzlich die Verträglichkeit der beiden Copolymere.