12 Kinetische Untersuchungen von HEMA bei 60°C

12.1 Einleitung

Um die Geschwindigkeit der Copolymerisation der Monomere bei 180°C in Xylol abschätzen zu können, sind kinetische Daten zu den einzelnen Monomeren notwendig. Während für Styrol und n-BA auch bei höheren Temperaturen ausreichend Daten verfügbar sind /1/, wurde das Monomer HEMA nur unvollständig bzw. widersprüchlich untersucht /26,27/. Es ist besonders für die späteren Polymerisationen bei 180°C mit Peroxiden als Initiator entscheidend, inwieweit das Monomer HEMA von der idealen radikalischen Polymerisationskinetik abweicht. Gel- und Glaseffekte während der Polymerisation wirken sich nicht nur stark auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den geforderten hohen Umsätzen aus, sondern erhöhen auch das Molekulargewicht des herzustellenden Polymers (Geleffekt). Eine Erhöhung des Molekulargewichtes ist aber unerwünscht, da sehr niedrige Molekulargewichte erzielt werden sollten. Ein eventuell auftretender Glaseffekt wirkt sich außerdem durch die sehr starke Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit ungünstig auf das Polymerisationsverhalten aus. Zusätzlich können auftretende Gel- und Glaseffekte durch die von ihnen bewirkte, diffusionsbedingte Änderung der Kettenabbruchgeschwindigkeit die Copolymerisationsparameter entscheidend verändern, da die einzelnen Monomere unterschiedlich schnell diffundieren können. Die Copolymerisationsparameter wurden aber, bei den hier interessanten Systemen HEMA-Styrol und HEMA-n-BA, bei sehr niedrigen Umsätzen ermittelt. Es ist also entscheidend zu wissen, ob bei dem Monomer HEMA diese Effekte bei hohen Umsätzen zu beachten sind, oder ob mit einem angenäherten, idealen Verhalten zu rechnen ist. Da eine Überprüfung bei 180°C durch die zu erwartenden hohen Reaktionsgeschwindigkeiten schwierig ist, wurden Versuche bei der wesentlich niedrigeren Temperatur von 60°C durchgeführt. Gel- und Glaseffekte sollten bei dieser Temperatur deutlich erkennbar sein. Die ideale radikalische Polymerisation läßt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_i^{0,5} \cdot [\frac{f}{k_t}]^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \qquad (34)$$

Bei verschiedenen Acrylaten und Methacrylaten (z.B.: 2-Ethylhexylacrylat) liegen aber andere kinetische Verhältnisse vor /25/. So ist in einigen Fällen der Exponent der Monomerkonzentration nicht eins, sondern höher. Zusätzlich können auch Lösungsmittel einen erheblichen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten ausüben. Zuerst wurden deshalb Versuche bei 60°C in dem für Poly-HEMA guten Lösungsmittel Ethanol durchgeführt. Die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Polymerisation erfolgte dann durch Variation des Lösungsmittels (Dioxan, DMF, DMSO, Xylol). Als Initiator wurde Dilaurylperoxid mit einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante von $1{,}7798 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1} bei 60°C eingesetzt. Es wurden 4 Meßreihen in jeweils 4 Dilatometern durchgeführt. Bei den einzelnen Meßreihen wurde jeweils die Monomerkonzentration und bei den Meßstationen die Initiatorkonzentration variiert. Ausgewertet wurde nach der Differentialmethode und nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten. Bei der Auswertung nach der Differentialmethode muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Initiatorkonzentration nicht konstant ist und im Laufe der Reaktion abnimmt. Die Initiatorkonzentration geht dabei in die ideale kinetische Gleichung nur mit einem Exponenten von 0,5 ein. Daher ist die durch den Zerfall des Initiators resultierende Abweichung der Initiatorkonzentrationen auch mit einem Exponenten von 0,5 behaftet. Da die Polymerisationszeit kurz im Vergleich zur Halbwertszeit des Initiators ist, kann die Initiatorkonzentration als konstant angenommen werden /26/. Bei einer Reaktionszeit von maximal 18000 sec. (300 min.) resultiert daraus ein *relativer* Fehler der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 14%. Berücksichtigt werden muß allerdings, daß nach so einer langen Reaktionszeit die Reaktionsgeschwindigkeit schon stark abgesunken ist. Der absolute Fehler, welcher durch die gesunkene Initiatorkonzentration verursacht wird, ist vernachlässigbar, wenn die Geschwindigkeit der Polymerisation wesentlich schneller ist als die des Initiatorzerfalles. Folgende Konzentrationen wurden bei den Versuchen verwendet:

Meßreihe Nr. 1	
c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
1,13	25,81
1,13	16,55
1,14	9,28
1,14	4,15

Tab. 12.1.1: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von ~ 1,13 mol·L^{-1}

Meßreihe Nr. 2	
c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
0,57	25,76
0,57	16,64
0,57	9,28
0,57	4,32

Tab. 12.1.2: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von ~ 0,57 mol·L^{-1}

Meßreihe Nr. 3	
c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
0,54	50,51
0,54	38,14
0,55	1,03
0,55	0,73

Tab. 12.1.3: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von ~ 0,55 mol·L^{-1}

Meßreihe Nr. 4	
c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
0,29	30,91
0,30	16,51
0,30	9,37
0,30	4,20

Tab. 12.1.4: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von ~ 0,30 mol·L^{-1}

Sind die Dichten des Monomers und des Polymers bekannt, kann zur Bestimmung der HEMA-Konzentrationen zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) folgende Gleichung verwendet werden:

$$c(t)_{HEMA} = \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_{\max} \cdot V_{Dilatometer}} \cdot c_0 \tag{35}$$

Ist die Dichtedifferenz des Monomers zum Polymer nicht bekannt, kann die Konzentration zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) bzw. der Umsatz zur Zeit t aus der Volumenabnahme bei 100%igem Umsatz (V_{100}) errechnet werden. Dieser Wert (V_{100}), welcher auch vom Lösungsmittel abhängig ist, kann über einen "Grenzwert" errechnet werden. Dieser "Grenzwert" ist die Volumenabnahme einer 1 molaren Monomerlösung von 1 Liter Volumen bei 100%igen Umsatz. Dieser Wert wurde durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igem Umsatz (GC, extrapoliert auf 100% Umsatz) ermittelt. Die so bestimmte Volumenkontraktion einer 1 molaren HEMA-Lösung in Ethanol beträgt bei einem Dilatometervolumen von 1 Liter 26,0 mL·mol^{-1}. Der Wert von V_{100} (Volumenabnahme bei 100%igen Umsatz) kann dann für die einzelnen Dilatometer wie folgt berechnet werden:

$$V_{100} = 26{,}0\frac{\text{mL}}{\text{mol}}\text{mL} \cdot c_0 \cdot V_{Dilatometer} \tag{36}$$

Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) errechnet sich dann mit folgender Funktion:

$$c(t)_{HEMA} = \frac{V_{100} - \Delta V}{V_{100}} \cdot c_0 \qquad (37)$$

12.1.1 Meßreihe 1

Aus der Volumenabnahme der einzelnen Dilatometer kann nun der Konzentrationsverlauf mittels obiger Gleichung errechnet werden.

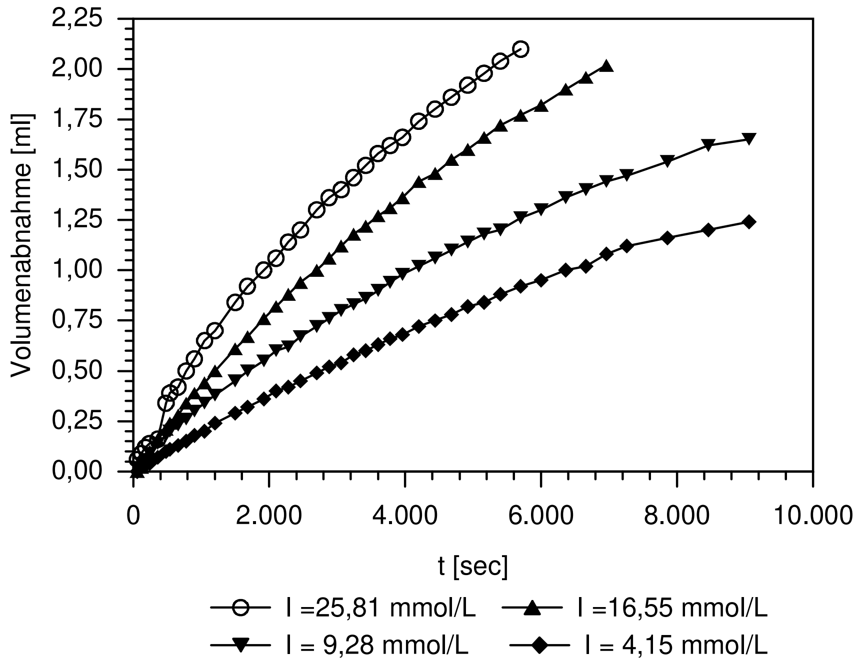

Abb. 12.1.1.1: Volumenabnahme der einzelnen Dilatometer (Meßreihe 1)

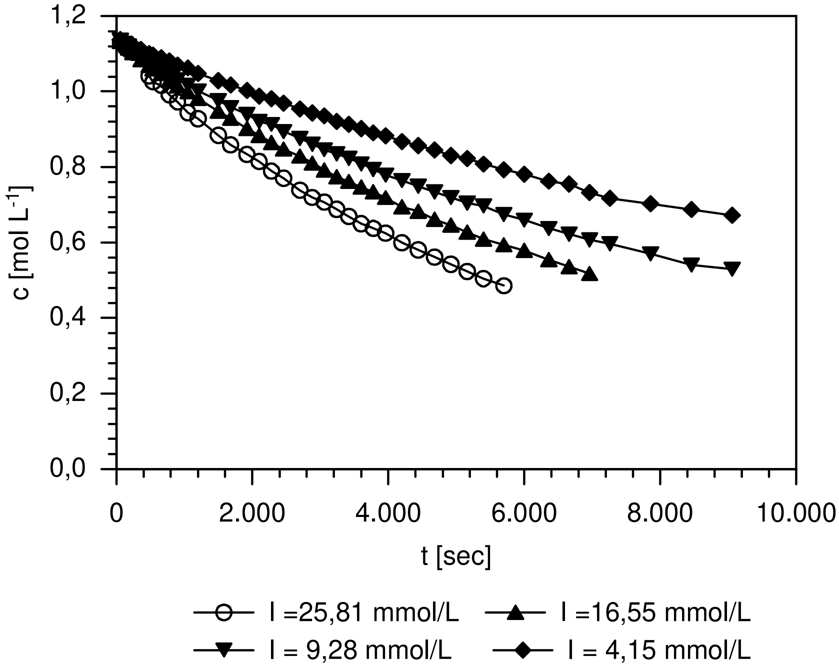

Abb. 12.1.1.2: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 1)

Der Konzentrationsverlauf der Lösungen kann jetzt mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion beschrieben werden. Die Ausgleichsfunktionen haben dabei einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,996. Bei geringeren Monomerkonzentrationen (etwa 0,3 $mol \cdot L^{-1}$) werden diese Ablesefehler durch die geringere Gesamtvolumenänderung größer.

Meßreihe 1	Ausgleichsfunktionen
Versuch Nr. 1.1	$c(t) = 1{,}121 \exp(-0{,}000149 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.2	$c(t) = 1{,}126 \exp(-0{,}000113 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.3	$c(t) = 1{,}116 \exp(-0{,}000087 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.4	$c(t) = 1{,}129 \exp(-0{,}000061 \cdot t)$

Tab. 12.1.1.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 1)

Durch Ableitung dieser Ausgleichsfunktionen lassen sich daraus die Reaktionsgeschwindigkeiten (r_t) zur Zeit t bestimmen. Die natürlichen Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten ($\ln r_t$) werden dann gegen die natürlichen Logarithmen der Monomerkonzentrationen ($\ln c_t$) aufgetragen.

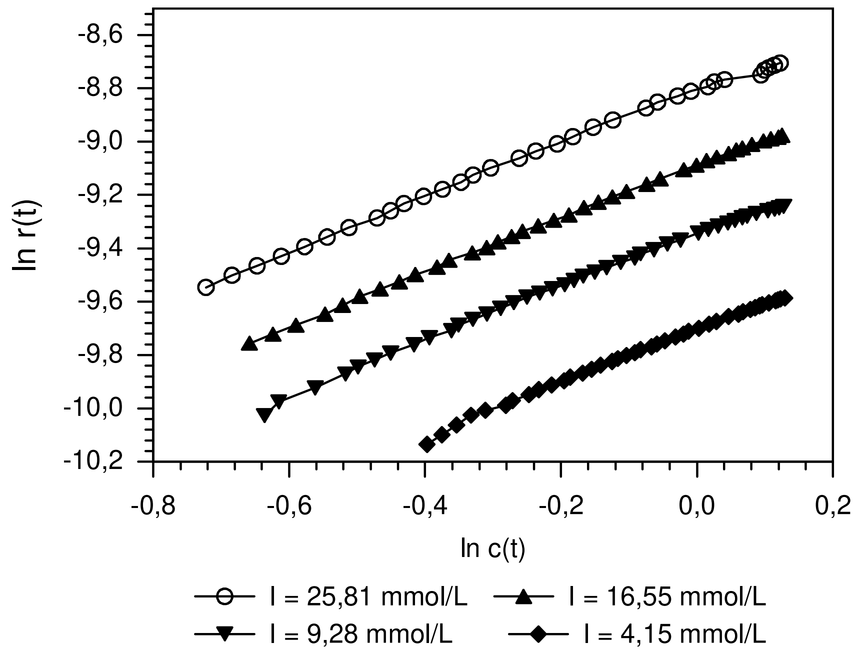

Abb. 12.1.1.3: ln r(t) gegen ln c(t) (Meßreihe 1)

Aus der Steigung der einzelnen Regressionsgeraden wird die Reaktionsordnung n erhalten.

$$\ln r(t) = n \cdot \ln c(t) + b \qquad (38)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird aus dem Ordinatenwert bei ln c(t) = 0, dividiert durch die Wurzel der Initiatorkonzentration berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ist dann

$$k_S = \frac{e^b}{[I]^{0,5}} \qquad (39)$$

Die ermittelte Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S und die ermittelte Reaktionsordnung n entspricht folgendem Ausdruck aus der idealen radikalischen Polymerisation:

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^n \qquad (40)$$

Meßreihe 1	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
Versuche Nr. 1.1	ln r(t) = 0,9978 · ln c(t) – 8,809	1,0	$9{,}30 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.2	ln r(t) = 0,9993 · ln c(t) – 9,089	1,0	$8{,}77 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.3	ln r(t) = 0,9971 · ln c(t) – 9,347	1,0	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.4	ln r(t) = 0,9971 · ln c(t) – 9,704	1,0	$9{,}47 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.1.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 1)

Es werden also für die Reaktionsordnung im Bezug auf HEMA Werte sehr nahe bei 1 erhalten. Um auch bei anderen Monomerkonzentrationen die Ordnung des Monomers (HEMA) zu bestimmen, wurden die übrigen Meßreihen nach dem gleichen Schema ausgewertet.

12.1.2 Meßreihe 2

Die Auswertung erfolgt analog der Meßreihe Nr. 1. Es werden im folgendem nur noch die einzelnen Ergebnisse vorgestellt.

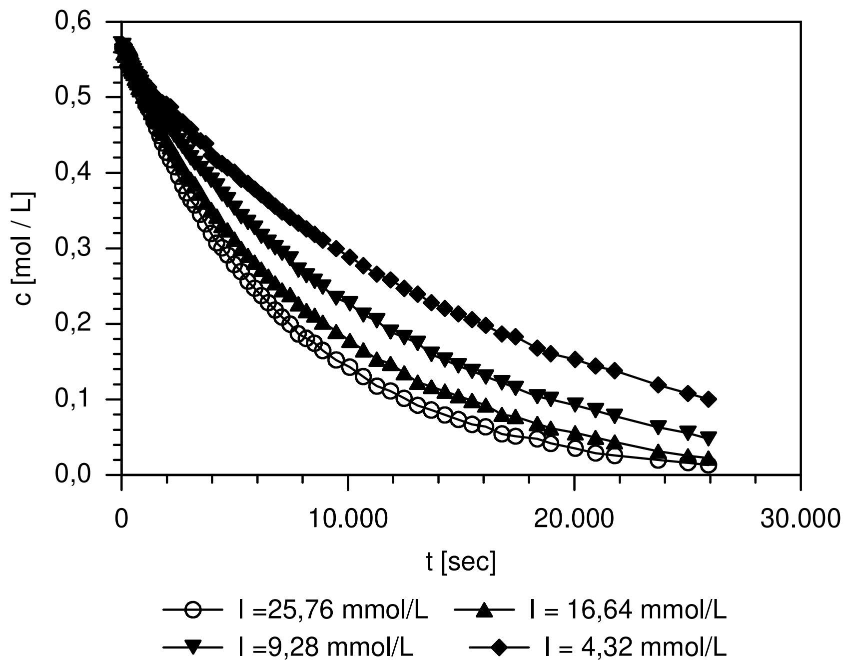

Abb. 12.1.2.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 2)

Meßreihe 2	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 2.1	$c(t) = 0{,}568 \exp(-0{,}000138 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.2	$c(t) = 0{,}568 \exp(-0{,}000118 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.3	$c(t) = 0{,}562 \exp(-0{,}000092 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.4	$c(t) = 0{,}567 \exp(-0{,}000065 \cdot t)$

Tab. 12.1.2.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 2)

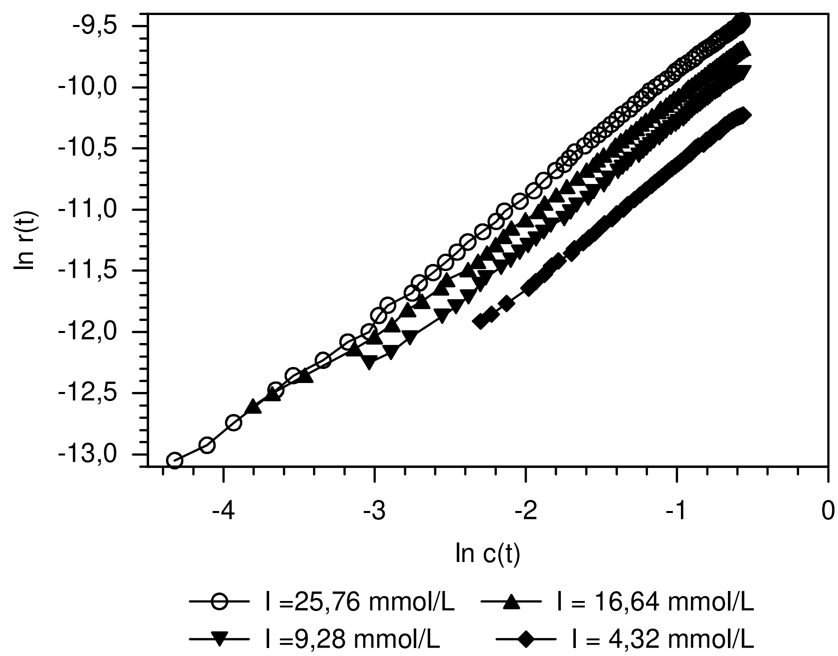

Abb. 12.1.2.2: ln r(t) gegen ln c(t) (Meßreihe 2)

Meßreihe 2	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S $[L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}]$
Versuch Nr. 2.1	$\ln r(t) = 1{,}0057 \cdot \ln c(t) - 8{,}875$	1,0	$8{,}72 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.2	$\ln r(t) = 0{,}9929 \cdot \ln c(t) - 9{,}093$	1,0	$8{,}72 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.3	$\ln r(t) = 1{,}0057 \cdot \ln c(t) - 9{,}291$	1,0	$9{,}57 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.4	$\ln r(t) = 0{,}9970 \cdot \ln c(t) - 9{,}641$	1,0	$9{,}92 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.2.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe2)

12.1.3 Meßreihe 3

Die Auswertung erfolgt analog zur Meßreihe 1.

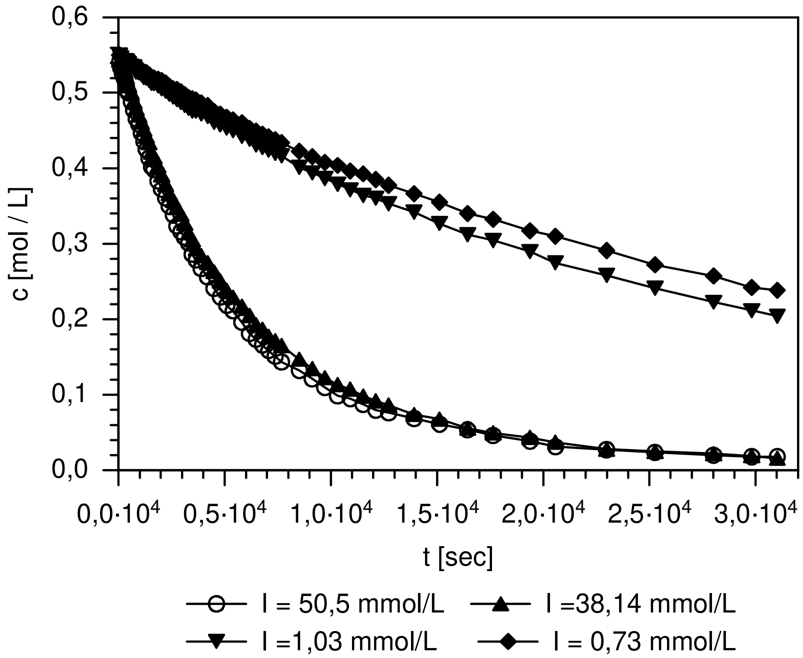

Abb. 12.1.3.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 3)

Die Abnahme der Konzentrationen der Versuche mit hohen Initiatorkonzentrationen (50,5 mmol·L^{-1} und 38,14 mmol·L^{-1}) wurde statt mit einer Exponentialfunktion mit einer polynomischen Funktion 5. Grades beschrieben.

Meßreihe 3	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 3.1	$c(t) = -1{,}198 \cdot 10^{-22} \cdot t^5 + 1{,}196 \cdot 10^{-17} \cdot t^4 - 4{,}702 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 9{,}366 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 1{,}012 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0{,}5446$
Versuch Nr. 3.2	$c(t) = -1{,}013 \cdot 10^{-22} \cdot t^5 + 1{,}003 \cdot 10^{-17} \cdot t^4 - 3{,}965 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 8{,}144 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 9{,}401 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0{,}5521$
Versuch Nr. 3.3	$c(t) = 0{,}538 \exp(-0{,}0019 \cdot t)$
Versuch Nr. 3.4	$c(t) = 0{,}542 \exp(-0{,}0016 \cdot t)$

Tab. 12.1.3.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 3)

Die Polynomfunktionen werden abgeleitet und ergeben dann, wie auch die abgeleiteten Exponentialfunktionen, die Reaktionsgeschwindigkeiten.

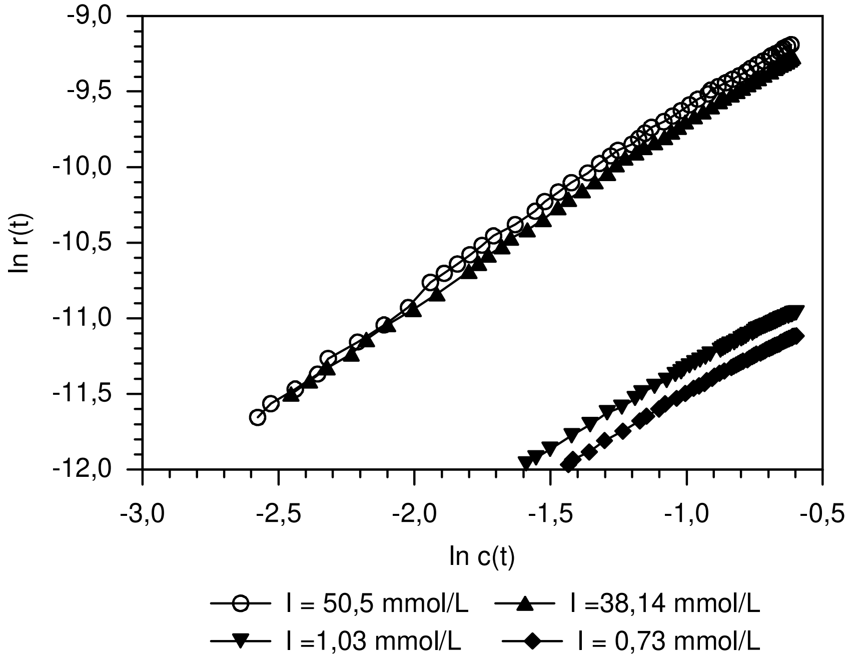

Abb. 12.1.3.2: ln r(t) gegen ln c(t) (Meßreihe 3)

Meßreihe 3	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S $[L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}]$
Versuch Nr. 3.1	$\ln r(t) = 1{,}2466 \cdot \ln c(t) - 8{,}372$	1,2	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$
Versuch Nr. 3.2	$\ln r(t) = 1{,}1765 \cdot \ln c(t) - 8{,}539$	1,2	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
Versuch Nr. 3.3	$\ln r(t) = 0{,}9731 \cdot \ln c(t) - 10{,}363$	1,0	$9{,}83 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 3.4	$\ln r(t) = 0{,}9579 \cdot \ln c(t) - 10{,}533$	1,0	$9{,}87 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.3.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 3)

Bei der Meßreihe Nr. 3 zeigt sich, daß bei sehr hohen Initiatorkonzentrationen die Reaktionsordnung von HEMA höher als 1 liegt. Eine sehr hohe Initiatorkonzentration hat damit Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik von HEMA.

12.1.4 Meßreihe 4

Die Auswertung erfolgt analog zur Meßreihe 1.

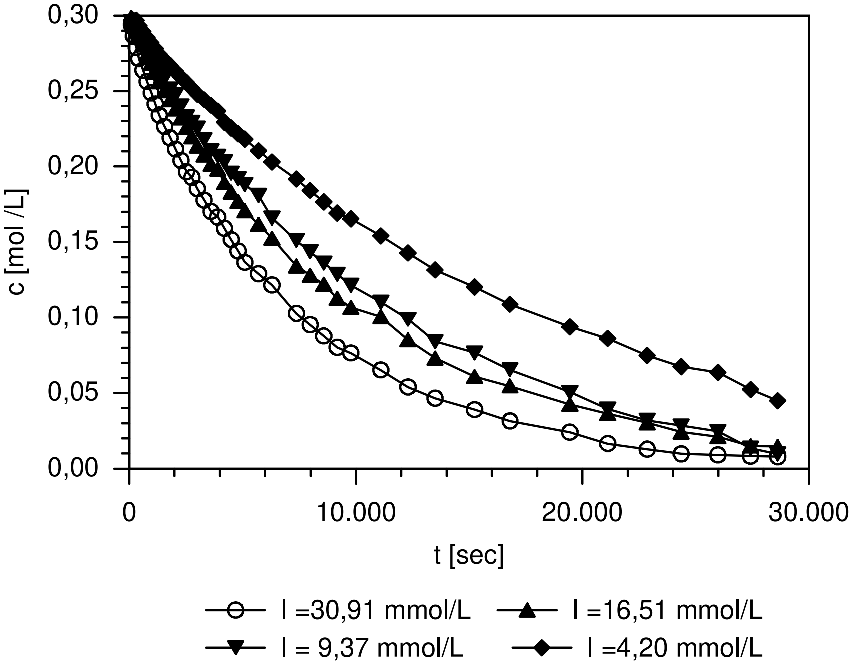

Abb. 12.1.4.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 4)

Meßreihe 4	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 4.1	$c(t) = -6{,}611 \cdot 10^{-23} \cdot t^5 + 5{,}941 \cdot 10^{-18} \cdot t^4 - 2{,}114 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 3{,}979 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 4{,}559 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0{,}2912$
Versuch Nr. 4.2	$c(t) = 0{,}298 \exp(-0{,}000108 \cdot t)$
Versuch Nr. 4.3	$c(t) = 0{,}300 \exp(-0{,}000095 \cdot t)$
Versuch Nr. 4.4	$c(t) = 0{,}300 \exp(-0{,}000062 \cdot t)$

Tab. 12.1.4.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 4)

Wie bei der Meßreihe 3 kann die Konzentrationsabnahme des Monomers bei hohen Initiatorkonzentrationen nicht mehr mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden.

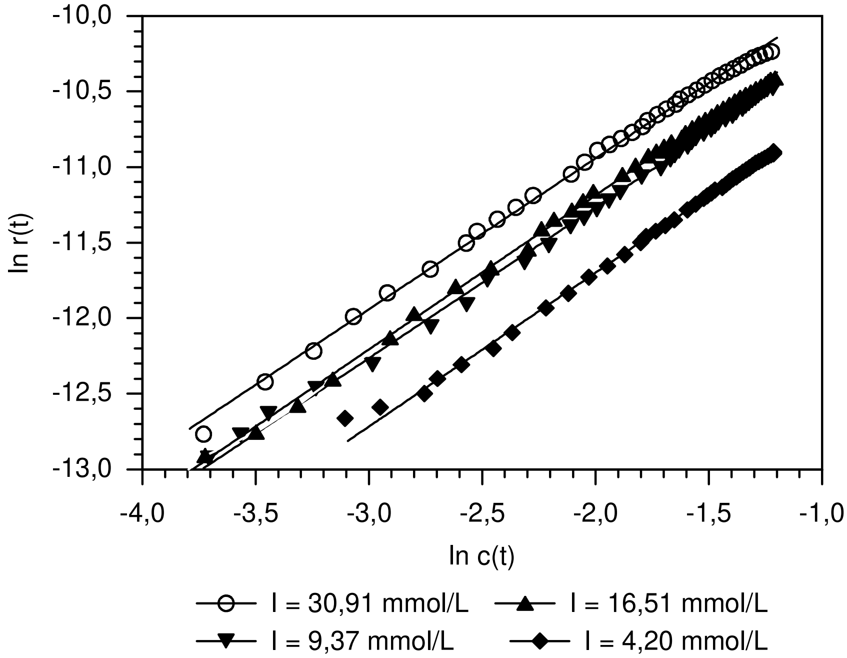

Abb. 12.1.4.2: ln r(t) gegen ln c(t) (Meßreihe 4)

Meßreihe 4	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5}\cdot mol^{-0,5}\cdot sec^{-1}$]
Dilatometer Nr. 1	$\ln r(t) = 1{,}1028 \cdot \ln c(t) - 8{,}671$	1,1	$9{,}75\cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 2	$\ln r(t) = 1{,}0436 \cdot \ln c(t) - 9{,}073$	1,0	$8{,}93\cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 3	$\ln r(t) = 1{,}0010 \cdot \ln c(t) - 9{,}314$	1,0	$9{,}32\cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 4	$\ln r(t) = 1{,}0170 \cdot \ln c(t) - 9{,}664$	1,0	$9{,}80\cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.4.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 4)

12.2 Zusammenfassung der differentiellen kinetischen Auswertung

Die Auswertung nach der Differentialmethode zeigt, daß bei der Polymerisation von HEMA in Ethanol mit den verwendeten Monomerkonzentrationen kein Gel- oder Glaseffekt auftritt. Dies gilt auch bei sehr hohen Umsätzen. Bei nicht zu hohen Initiatorkonzentrationen (< 30 $mmol\cdot L^{-1}$) beträgt die Reaktionsordnung des Monomers, unabhängig von der Initiatorkonzentration und von der Monomerkonzentration, 1. In unpolaren Lösungsmitteln besteht statt dessen die Möglichkeit einer Addition von

Monomerenpaaren, da z.B. in Chloroform bei 30°C auch in idealverdünnter Lösung HEMA als Dimer nachgewiesen wurde (Bestimmung durch Dampddruckosmometrie). Eine Addition von Monomerenpaaren hätte allerdings einen Monomerexponenten von 2 zur Folge. Eine gemischte Addition, sowohl von Monomerenpaaren, als auch von einzelnen Monomeren, hätte eine Ordnung des Monomers von 1 bis 2 zur Folge. In Ethanol kann diese Art der Addition ausgeschlossen werden, da der Exponentialkoeffizient des Monomers, unabhängig von der Monomerkonzentration, 1 beträgt. Die bei sehr hohen Initiatorkonzentrationen auftretenden Abweichungen zu höheren Ordnungen können mit einem Primärradikalabbruch erklärt werden. Dabei beendet ein sich gerade gebildetes Initiatorradikal die wachsende Kette eines Polymerradikales, ohne vorher ein Monomermolekül addiert zu haben. Die Polymerisation wird durch diesen Sachverhalt verlangsamt. Da die Wahrscheinlichkeit des Primärradikalabbruchs aber von dem Verhältnis der Konzentration des Monomers zu der Konzentration der Polymerradikale abhängig ist, resultiert eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Konzentration des Monomers. Dieser Sachverhalt bewirkt eine von der Initiatorkonzentration abhängige Reaktionsordnung in Bezug auf das Monomer, die größer als 1 ist. Mit steigender Initiatorkonzentration nimmt der Primärradikalabbruch und damit auch die Ordnung der Polymerisation in Bezug auf das Monomer zu. Allerdings kann der Anstieg der Reaktionsordnung auch von anderen Effekten verursacht werden. Ein Beispiel dafür wäre eine Änderung der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante, welche durch induzierten Initiatorzerfall oder durch Änderung der Polarität der Ausgangslösung verursacht wird.

12.2.1 Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_S

Eine Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten k_S bei verschiedenen Initiator- und Monomerkonzentrationen bei differentieller Auswertung zeigt Tabelle 12.2.1.1.

$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]	c_{HEMA} 1,14 [mol·L^{1}] [L^{0,5}·mol^{0,5}·sec^{-1}]	c_{HEMA} 0,56 [mol·L^{-1}] [L^{0,5}·mol^{0,5}·sec^{-1}]	c_{HEMA} 0,30 [mol·L^{-1}] [L^{0,5}·mol^{0,5}·sec^{-1}]
0,73	-	$9{,}85\cdot10^{-4}$	-
1,03	-	$9{,}83\cdot10^{-4}$	-
4,2	$9{,}47\cdot10^{-4}$	$9{,}92\cdot10^{-4}$	$9{,}82\cdot10^{-4}$
9,3	$9{,}05\cdot10^{-4}$	$9{,}57\cdot10^{-4}$	$9{,}32\cdot10^{-4}$
16,6	$8{,}77\cdot10^{-4}$	$8{,}72\cdot10^{-4}$	$8{,}93\cdot10^{-4}$
25,7	$9{,}30\cdot10^{-4}$	$8{,}72\cdot10^{-4}$	-
30,9	-	-	$9{,}75\cdot10^{-4}$
37,1	-	$1{,}00\cdot10^{-3}$	-
50,5	-	$1{,}03\cdot10^{-3}$	-

Tab. 12.2.1.1: Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit der Initiator- bzw. der Monomerkonzentration

Nachfolgend sind die Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration c_{HEMA} aufgetragen:

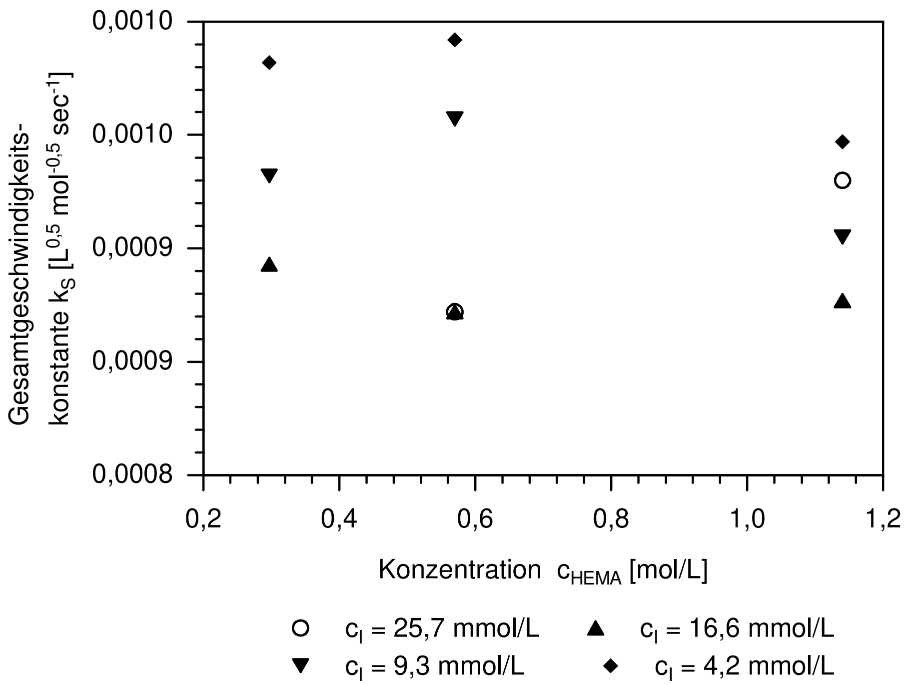

Abb. 12.2.1.1: Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit von c_{HEMA}

Da alle Geschwindigkeitskonstanten (k_S) unabhängig von den Monomerkonzentrationen im gleichen Bereich liegen, werden die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten gemittelt.

Für die einzelnen Initiatorkonzentrationen c_I ergeben sich nun folgende gemittelte Geschwindigkeitskonstanten:

Initiatorkonzentration [$mmol \cdot L^{-1}$]	Geschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
$c_I = 50,5$	$1,028 \cdot 10^{-3}$
$c_I = 37,1$	$1,002 \cdot 10^{-3}$
$c_I = 30,9$	$9,75 \cdot 10^{-4}$
$c_I = 25,7$	$9,02 \cdot 10^{-4}$
$c_I = 16,6$	$8,80 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 9,3$	$9,32 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 4,2$	$9,73 \cdot 10^{-5}$
$c_I =1,0$	$9,83 \cdot 10^{-5}$
$c_I =0,73$	$9,85 \cdot 10^{-5}$

Tab. 12.2.1.2: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_S für die einzelnen Initiatorkonzentrationen

Das nächste Diagramm zeigt die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration:

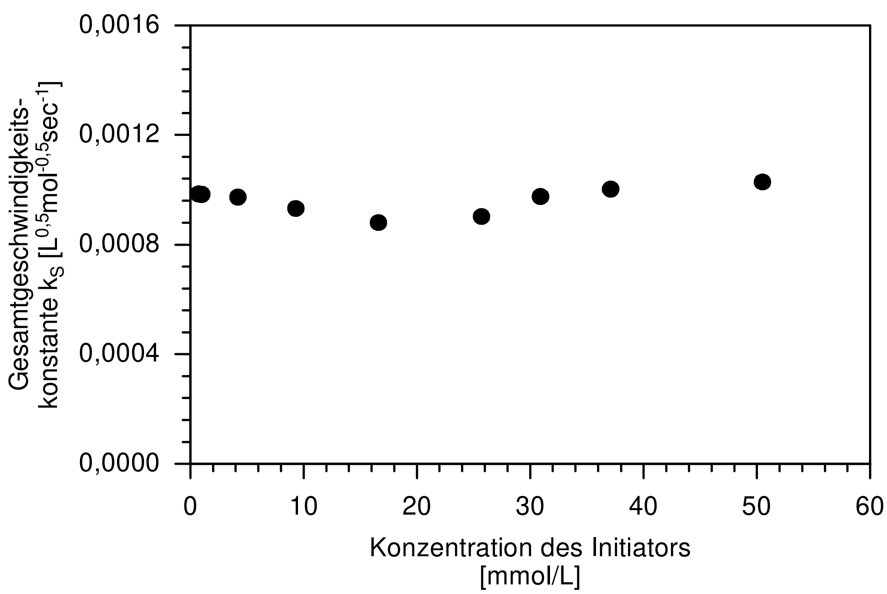

Abb. 12.2.1.2: Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit der Initiatoranfangskonzentrationen

Es ist kein Trend der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in Bezug auf die Monomer- bzw. auf die Initiatorkonzentrationen zu erkennen. Aus diesem Grund können die Geschwindigkeitskonstanten gemittelt werden. Die gemittelte Gesamtgeschwindigkeitskonstante, welche aus der Differentialmethode ermittelt wurde, beträgt 0,000962 $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$ in Ethanol bei 60°C.

12.2.2 Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten

In der Literatur /26/ ist bei einer HEMA-Konzentration von 1,505 $mol \cdot L^{-1}$ und einer AIBN-Konzentration von 3,4 $mmol \cdot L^{-1}$ eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S von 0,00101 $L^{0,5} \cdot mol^{0,5} \cdot sec^{-1}$ bestimmt worden. Das Monomer und das Lösungsmittel (2-Methoxyethanol, Reaktionstemperatur 60°C) wurden aufwendig gereinigt. Die Polymerisation von HEMA in Substanz zeigt, anders als in dieser Arbeit, eine Polymerisation mit kennzeichnendem Gel- und Glaseffekt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ist sehr viel höher und beträgt 0,00242 $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$ /27/.

12.2.3 Fehlerdiskussion

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S sollte vollkommen unabhängig von der Monomer- bzw. von der Initiatorkonzentration sein. Die Abweichungen können durch Fehler beim Einwiegen des Initiators oder des Monomers entstanden sein. Gasblasen und Temperaturschwankungen im Dilatometer führen zu weiteren Fehlern. Ein Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit mit den Literaturwerten /28/ ist aufgrund des unterschiedlichen Initiators (AIBN) schlecht möglich. Kleine Mengen an Luftsauerstoff, welche die Polymerisation stark verlangsamen /28/, können die Abweichungen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erklären. Oxidationsmittel können einen Abbruch der wachsenden Kette bewirken /29/ und so die Polymerisation verlangsamen. Durch die Aufheizphase ist auch der Startzeitpunkt der Polymerisation mit einem Fehler behaftet. Besonders bei niedrigen Monomerkonzentrationen ($c_{HEMA} < 0,4\ mol \cdot L^{-1}$) können die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten einen höheren Fehler haben, welcher auf die kleine Gesamtvolumenänderung zurückzuführen ist. Bei der Differentialmethode ist zusätzlich die Initiatorkonzentration nicht konstant (Halbwertszeit 36000 sec. (600 min.)). Um die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen nach der Differentialmethode zu überprüfen, wurde zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S und die Ordnung der Polymerisation mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt.

12.3 Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Bei der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten muß zunächst die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r_0) bestimmt werden. Hierzu werden die bei der Differentialmethode gewonnenen Funktionen differenziert. Die Steigung dieser Funktionen bei t = 0 entspricht den negativen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten.

	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit [$mol \cdot L^{-1} \cdot sec^{-1}$]			
Initiator-konzentration [$mmol \cdot L^{-1}$]	c_{HEMA} = 1,14 $mol \cdot L^{1}$	c_{HEMA} = 0,57 $mol \cdot L^{-1}$	c_{HEMA} = 0,55 $mol \cdot L^{-1}$	c_{HEMA} = 0,30 $mol \cdot L^{-1}$
50,5	-	-	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	-
37,1	-	-	$9{,}40 \cdot 10^{-5}$	-
30,9	-	-	-	$4{,}57 \cdot 10^{-5}$
25,7	$1{,}68 \cdot 10^{-4}$	$7{,}90 \cdot 10^{-5}$	-	-
16,6	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	$6{,}70 \cdot 10^{-5}$	-	$3{,}20 \cdot 10^{-5}$
9,3	$9{,}73 \cdot 10^{-5}$	$5{,}15 \cdot 10^{-5}$	-	$2{,}65 \cdot 10^{-5}$
4,2	$6{,}90 \cdot 10^{-5}$	$3{,}63 \cdot 10^{-5}$	-	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
1,0	-	-	$1{,}73 \cdot 10^{-5}$	-
0,73	-	-	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	-

Tab. 12.3.1: Zusammenstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten

Um die Reaktionsordnung von HEMA zu überprüfen, wird nun, bei konstanter Initiator-anfangskonzentration, der natürliche Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen den natürlichen Logarithmus der Monomerkonzentration bei t = 0 aufgetragen. Die Auswertung erfolgt dann wie bei der Differentialmethode.

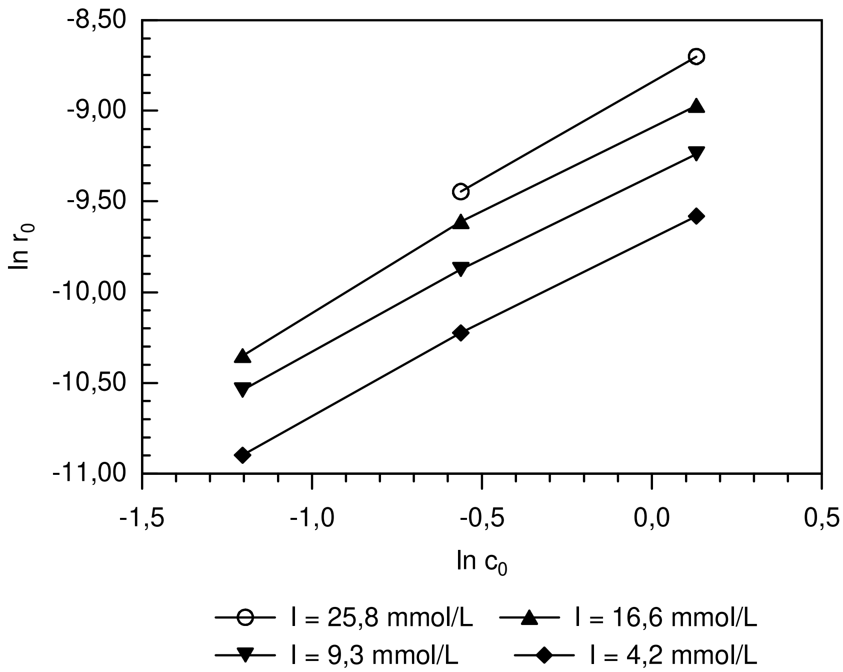

Abb. 12.3.1: Auftragung von ln r_o gegen ln $[HEMA]_0$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_S und der Reaktionsordnung des Monomers (HEMA)

Die dazugehörigen Ausgleichsgraden sind:

Initiatorkonzentration $[mmol \cdot L^{-1}]$	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S $[L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}]$
25,8	$\ln r_0 = 1{,}0774 \cdot \ln c_0 - 8{,}8405$	1,1	$9{,}01 \cdot 10^{-4}$
16,6	$\ln r_0 = 1{,}0311 \cdot \ln c_0 - 9{,}082$	1,0	$8{,}83 \cdot 10^{-4}$
9,3	$\ln r_0 = 0{,}9735 \cdot \ln c_0 - 9{,}3527$	1,0	$9{,}00 \cdot 10^{-4}$
4,2	$\ln r_0 = 0{,}9852 \cdot \ln c_0 - 9{,}6973$	1,0	$9{,}50 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.3.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten erhält man, wie auch nach der Differentialmethode bei nicht zu hohen Initiatorkonzentrationen, eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf das Monomer.

12.3.1 Vergleich der Ergebnisse der Differentialmethode mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Sowohl die Differentialmethode, als auch die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zeigen keine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsordnung des Monomers von der Monomerkonzentration, als auch von der Initiatorkonzentration, wenn diese nicht zu hoch ist. Die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers ist, wie es das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz der radikalischen Polymerisation fordert, erster Ordnung. Um den Fehler, welcher durch den Initiatorzerfall bei der Differentialmethode auftritt, abzuschätzen, werden die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S verglichen.

Initiator-konzentration [mmol·L^{-1}]	Reaktionsgeschwindigkeits-konstante k_S Differentialmethode [L^{0,5}·mol$^{-0,5}$·sec^{-1}]	Reaktionsgeschwindigkeits-konstante k_S Methode der Anfangsgeschwindigkeiten [L^{0,5}·mol$^{-0,5}$·sec^{-1}]
25,8	$9{,}00\cdot10^{-4}$	$9{,}01\cdot10^{-4}$
16,6	$8{,}83\cdot10^{-4}$	$8{,}83\cdot10^{-4}$
9,3	$9{,}33\cdot10^{-4}$	$9{,}00\cdot10^{-4}$
4,2	$9{,}67\cdot10^{-4}$	$9{,}50\cdot10^{-4}$
∅	$9{,}21\cdot10^{-4}$	$9{,}09\cdot10^{-4}$
Lit.: /26/	$1{,}01\cdot10^{-4}$	-

Tab. 12.3.1.1: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S sind im Rahmen der Meßungenauigkeiten identisch. Der systematische Fehler, der durch den bei der Differentialmethode nicht berücksichtigten Initiatorzerfall verursacht wird, ist nicht zu erkennen. Dieser

Fehler müßte besonders bei längeren Reaktionszeiten (bei niedrigen Monomer- bzw. Initiatorkonzentrationen) verstärkt auftreten, da während der Polymerisation die Initiatorkonzentration, bedingt durch den Zerfall des Initiators, abnimmt. Die Reaktionsordnung der Monomerkonzentration ist aber auch bei niedrigen Monomer- bzw. Initiatorkonzentrationen von erster Ordnung. Ein Nachteil der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten ist die schlechte Ermittelbarkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Dieser Fehler kann durch Verwendung einer Ausgleichsfunktion, welche den Konzentrationsverlauf des Monomers während der Polymerisation beschreibt, wesentlich verringert werden. Fehler beim Einwiegen der Edukte, Ablesefehler der Volumenkontraktion im Dilatometer und Temperaturschwankungen der Reaktionslösung stellen weitere mögliche Fehlerquellen dar.

Mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten kann zusätzlich die Ordnung des Initiators festgestellt werden.

12.3.2 Bestimmung der Ordnung des Initiators

Ist die Anfangsgeschwindigkeit einer radikalischen Polymerisation bekannt, kann bei konstanter Monomerkonzentration die Ordnung der Reaktion in Bezug auf den Initiator festgestellt werden. Dabei wird ausgenutzt, daß am Anfang der Polymerisation die Monomerkonzentration konstant ist. Die Ordnung des Initiators hat bei der idealen radikalischen Polymerisation einen Wert von 0,5.

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}\,t} = k_i^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \cdot [\frac{f}{k_t}]^{0,5} \qquad (38)$$

Zur Bestimmung dieses Wertes wird nun bei konstanter Monomerkonzentration der natürliche Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen den natürlichen Logarithmus der Initiatoranfangskonzentration auftragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt die Ordnung des Initiators. Die Monomerkonzentrationen aus Meßreihe 2 und 3 (0,57 mol $\cdot$ L^{-1} bzw. 0,55 mol $\cdot$ L^{-1}) wurden zusammengefaßt zu einer mittleren Monomerkonzentration von 0,56 mol $\cdot$ L^{-1}.

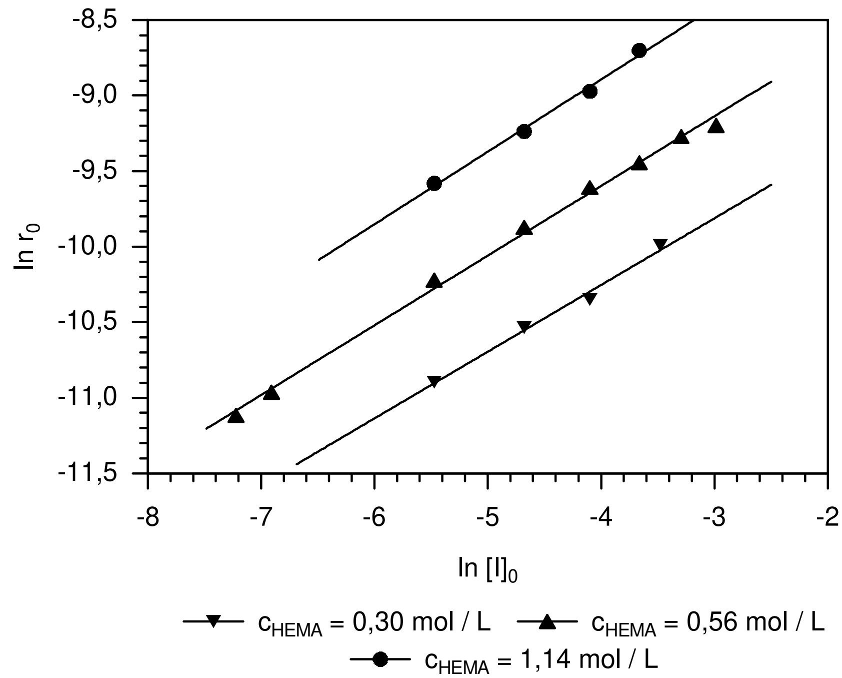

Abb. 12.3.2.1: Auftragung von ln r_0 gegen ln $[I]_0$ zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators

Die hier resultierenden Ausgleichfunktionen lauten:

Monomerkonzentration [$mol \cdot L^{-1}$]	Ausgleichsfunktion	Reaktionsordnung des Initiators
1,14	$\ln r_0 = 0{,}4796 \cdot \ln c_0 - 6{,}9744$	0,48
0,56	$\ln r_0 = 0{,}4610 \cdot \ln c_0 - 7{,}7552$	0,46
0,30	$\ln r_0 = 0{,}4412 \cdot \ln c_0 - 8{,}4893$	0,44

Tab. 12.3.2.1: Ausgleichsfunktionen zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators

Die Ordnung der Reaktion in Bezug auf den Initiator stimmt näherungsweise mit dem Wert von 0,5, welcher die ideale Reaktionskinetik beschreibt, überein. Die Reaktionsordnung des Initiators, die bei niedrigen Monomerkonzentration erhalten wird, ist, wie schon bei den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten, mit Fehlern behaftet. In Ethanol tritt also kein unerwünschter Gel- oder Glaseffekt auf.

Um zu untersuchen, ob diese Effekte möglicherweise bei anderen Lösungsmitteln auftreten, oder ob die Polymerisationsgeschwindigkeit lösungsmittelabhängig ist, wurden Versuche in anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese Versuche sollten weiterhin zeigen, ob auch in nicht idealen Lösungsmitteln für das PolyHEMA mit einem idealen Verhalten bei der Polymerisation von HEMA bei 60°C zu rechnen ist.