13 Untersuchungen der Polymerisation von HEMA bei 60°C in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von HEMA in Abhängigkeit der Polarität der Lösungsmittel wurden folgende Lösungsmittel verwendet: Dioxan (DK=2,2), Dimethylformamid (DMF) (DK=36,7), Dimethylsulfoxyd (DMSO) (DK=48,9) und das bei der Copolymerisation zu verwendende Xylol (DK=2,4). Es werden im folgenden nur die Ergebnisse vorgestellt.

13.1 Versuche mit Dioxan als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen mit Dioxan als Lösungsmittel.

Versuch	c_{HEMA} [$mol \cdot L^{-1}$]	$c_{Initiator}$ [$mmol \cdot L^{-1}$]
1	0,296	37,11
2	0,299	16,51
3	0,300	4,17
4	0,301	0,74
5	0,441	37,11
6	0,445	16,49
7	0,447	4,12
8	0,448	0,726

Tab. 13.1.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in Dioxan

Die Auswertung erfolgt nach der Differentialmethode mit pseudokonstanter Initiatorkonzentration. Die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Volumen-Zeit-Funktionen wurden in Konzentrations-Zeit-Funktionen umgerechnet. Der zur Umrechnung erforderliche Wert bei 100%igen Umsatz (V_{100}) wurde wieder durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igem Umsatz bestimmt. Die Volumenkontraktion, welche bei 1 Liter einer 1 molaren HEMA enthaltenden Dioxanlösung erhalten wird, beträgt 24,2 $mL \cdot mol^{-1}$ und unterscheidet sich somit von dem Wert für Ethanol (26,0 mL). Mit diesem neuen Wert kann dann V_{100} (Gleichung 36) und damit die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) errechnet werden (Gleichung 37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgende Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktion
1	$c(t) = 0{,}294 \exp(-1{,}21 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
2	$c(t) = 0{,}306 \exp(-8{,}98 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
3	$c(t) = 0{,}297 \exp(-4{,}17 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
4	$c(t) = 0{,}309 \exp(-3{,}50 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
5	$c(t) = 0{,}4354 \exp(-1{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
6	$c(t) = 0{,}4480 \exp(-8{,}27 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
7	$c(t) = 0{,}4496 \exp(-3{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
8	$c(t) = 0{,}4475 \exp(-1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot t)$

Tab. 13.1.2: Ausgleichsfunktionen welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in Dioxan beschreiben

Die Reaktionsgeschwindigkeiten zur Zeit t können aus den Ableitungen der Ausgleichsfunktionen ermittelt werden. Folgende Tabelle zeigt die Auswertung der Versuche in Dioxan:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5}\cdot mol^{-0,5}\cdot sec^{-1}$]
1	$\ln r(t) = 0{,}9991 \cdot \ln c(t) - 9{,}023$	1,0	$6{,}27 \cdot 10^{-4}$
2	$\ln r(t) = 0{,}9969 \cdot \ln c(t) - 9{,}324$	1,0	$6{,}93 \cdot 10^{-4}$
3	$\ln r(t) = 0{,}9995 \cdot \ln c(t) - 10{,}087$	1,0	$6{,}45 \cdot 10^{-4}$
4	$\ln r(t) = 0{,}9651 \cdot \ln c(t) - 10{,}305$	1,0	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$
5	$\ln r(t) = 0{,}9994 \cdot \ln c(t) - 9{,}043$	1,0	$6{,}13 \cdot 10^{-4}$
6	$\ln r(t) = 1{,}0303 \cdot \ln c(t) - 9{,}368$	1,0	$6{,}65 \cdot 10^{-4}$
7	$\ln r(t) = 0{,}9990 \cdot \ln c(t) - 10{,}221$	1,0	$5{,}67 \cdot 10^{-4}$
8	$\ln r(t) = 0{,}9986 \cdot \ln c(t) - 11{,}031$	1,0	$4{,}58 \cdot 10^{-4}$
∅		1,0	$6{,}35 \cdot 10^{-4}$

Tab. 13.1.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S im Lösungsmittel Dioxan

Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_S beträgt $6{,}35 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5}\cdot mol^{0,5}\cdot sec^{-1}$ bei einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich des Monomers HEMA. Bei sehr kleinen Initiatorkonzentrationen ist allerdings die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S wesentlich höher. Diese Abweichung läßt sich auf die nur sehr schwer zu bestimmende Steigung der Konzentrations-Zeit-Kurven und damit auf die nur geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen. Auch die verwendeten niedrigen Monomerkonzentrationen führen zu einer kleineren Volumenabnahme während der Polymerisation und damit zu größeren Ablesefehlern. Höhere Monomerkonzentrationen sind nicht möglich, da sonst das Polymer ausfällt, und somit eine Fällungspolymerisation auftritt. Die Polymerisation ist somit in Dioxan etwas langsamer als in Ethanol.

13.2 Versuche mit DMF als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen mit DMF als Lösungsmittel:

Versuch	c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
1	0,292	37,12
2	0,295	16,49
3	0,296	4,13
4	0,301	0,724
5	0,557	37,11
6	0,562	16,49
7	0,565	4,15
8	0,566	0,741

Tab. 13.2.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in DMF

Die Auswertung erfolgt wieder nach der Differentialmethode mit pseudokonstanter Initiatorkonzentration. Die Volumenkontraktion, welche bei 1 Liter einer 1 molaren HEMA enthaltende Dimethylformamidlösung erhalten wird, beträgt 24,9 mL·mol^{-1} und unterscheidet sich somit von den Werten für Dioxan und für Ethanol. V_{100} kann nun für die verwendeten Dilatometer ausgerechnet werden. Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) errechnet sich nach Gleichung (37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgenden Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktion
1	$c(t) = 0{,}287 \exp(-1{,}82 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
2	$c(t) = 0{,}294 \exp(-1{,}30 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
3	$c(t) = 0{,}294 \exp(-6{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
4	$c(t) = 0{,}309 \exp(-2{,}43 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
5	$c(t) = 0{,}534 \exp(-1{,}82 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
6	$c(t) = 0{,}543 \exp(-1{,}26 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
7	$c(t) = 0{,}557 \exp(-7{,}00 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
8	$c(t) = 0{,}565 \exp(-3{,}00 \cdot 10^{-5} \cdot t)$

Tab. 13.2.2: Ausgleichsfunktionen, welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in DMF beschreiben

Die Auswertung erfolgt wie beim Dioxan. Die Ausgleichsgeraden der Auftragung ln r(t) gegen ln c(t) lauten:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
1	$\ln r(t) = 1{,}0213 \cdot \ln c(t) - 8{,}5722$	1,0	$9{,}83 \cdot 10^{-4}$
2	$\ln r(t) = 1{,}0104 \cdot \ln c(t) - 8{,}9408$	1,0	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$
3	$\ln r(t) = 0{,}9990 \cdot \ln c(t) - 9{,}6699$	1,0	$9{,}83 \cdot 10^{-4}$
4	$\ln r(t) = 0{,}9991 \cdot \ln c(t) - 10{,}6723$	1,0	$(8{,}62 \cdot 10^{-4})$
5	$\ln r(t) = 1{,}0404 \cdot \ln c(t) - 8{,}5133$	1,0	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$
6	$\ln r(t) = 1{,}1039 \cdot \ln c(t) - 8{,}8013$	1,1	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$
7	$\ln r(t) = 0{,}9683 \cdot \ln c(t) - 9{,}5893$	1,0	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$
8	$\ln r(t) = 1{,}08454 \cdot \ln c(t) - 10{,}3553$	1,0	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$
∅		1,0	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$

Tab. 13.2.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S im Lösungsmittel DMF

Aus den Ausgleichsgraden erhält man wieder die Ordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion. Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeitskonstante beträgt jetzt k_S $1{,}06 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$ bei einer Reaktionsordnung bezüglich des Monomers von 1. Die Polymerisation ist in DMF somit etwas schneller als in Ethanol.

13.3 Versuche mit DMSO als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen in DMSO.

Versuch	c_{HEMA} [$mol \cdot L^{-1}$]	$c_{Initiator}$ [$mmol \cdot L^{-1}$]
1	0,297	37,11
2	0,300	16,49
3	0,302	4,12
4	0,302	0,726
5	0,557	37,09
6	0,562	16,48
7	0,565	4,18
8	0,566	0,729

Tab. 13.3.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in DMSO

Die Auswertung erfolgt wieder nach der Differentialmethode. Der zur Umrechnung der Volumen - Zeit - Funktion erforderliche Wert bei 100%igen Umsatz (V_{100}) wurde wieder durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igen Umsatz bestimmt. Der Grenzwert der Volumenkontraktion von einem Liter einer 1 molaren HEMA-Lösung in DMSO ist allerdings nicht mehr konstant für unterschiedliche HEMA-Konzentrationen. Dieses spricht für eine Reaktion der Radikale mit dem Lösungsmittel. Damit gehen die Lösungsmittelkonzentration und die Monomerkonzentration mit in den Grenzwert ein. Die Volumenänderung bei 100%igen Umsatz in mL errechnet sich dann, je nach Monomerkonzentration, nach:

$$V_{100} = 6{,}439 \cdot 10^{-3} \cdot V_{Dilatometer} \text{ bei einer Konzentration von } 0{,}30\ mol \cdot L^{-1}$$

$$V_{100} = 12{,}54 \cdot 10^{-3} \cdot V_{Dilatometer} \text{ bei einer Konzentration von } 0{,}57\ mol \cdot L^{-1}$$

Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{HEMA}$) errechnet sich dann nach Gleichung (37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgende Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktionen
1	$c(t) = 4{,}453\cdot10^{-26}\cdot t^6 - 3{,}521\cdot10^{-21}\cdot t^5 + 1{,}123\cdot10^{-16}\cdot t^4 - 1{,}869\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 1{,}765\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 9{,}719\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}293$
2	$c(t) = 4{,}484\cdot10^{-26}\cdot t^6 - 2{,}851\cdot10^{-21}\cdot t^5 + 7{,}554\cdot10^{-17}\cdot t^4 - 1{,}123\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 1{,}085\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 7{,}333\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}301$
3	$c(t) = 3{,}232\cdot10^{-24}\cdot t^6 - 9{,}293\cdot10^{-20}\cdot t^5 + 1{,}003\cdot10^{-15}\cdot t^4 - 5{,}584\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 2{,}116\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 8{,}359\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}304$
4	$c(t) = -2{,}031\cdot10^{-24}\cdot t^6 + 5{,}656\cdot10^{-20}\cdot t^5 - 5{,}670\cdot10^{-16}\cdot t^4 - 2{,}638\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 6{,}501\cdot10^{-9}\cdot t^2 - 2{,}312\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}303$
5	$c(t) = 2{,}437\cdot10^{-24}\cdot t^6 - 1{,}252\cdot10^{-19}\cdot t^5 + 1{,}933\cdot10^{-15}\cdot t^4 - 1{,}420\cdot10^{-11}\cdot t^3 + 6{,}458\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 2{,}310\cdot10^{-4}\cdot t + 0{,}560$
6	$c(t) = 8{,}925\cdot10^{-26}\cdot t^6 - 6{,}116\cdot10^{-21}\cdot t^5 + 1{,}718\cdot10^{-16}\cdot t^4 - 2{,}612\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 2{,}448\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 1{,}535\cdot10^{-4}\cdot t + 0{,}575$
7	$c(t) = 2{,}244\cdot10^{-24}\cdot t^6 - 6{,}797\cdot10^{-20}\cdot t^5 + 7{,}809\cdot10^{-16}\cdot t^4 - 4{,}435\cdot10^{-12}\cdot t^3 + 1{,}655\cdot10^{-8}\cdot t^2 - 8{,}348\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}569$
8	$c(t) = 2{,}984\cdot10^{-27}\cdot t^6 - 2{,}323\cdot10^{-22}\cdot t^5 + 7{,}667\cdot10^{-18}\cdot t^4 - 1{,}528\cdot10^{-13}\cdot t^3 + 2{,}403\cdot10^{-9}\cdot t^2 - 3{,}533\cdot10^{-5}\cdot t + 0{,}573$

Tab. 13.3.2: Ausgleichsfunktionen, welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in DMSO beschreiben

Die Auswertung erfolgt wie bei den anderen Lösungsmitteln. Die Ausgleichsgraden der Auftragung von ln r(t) gegen ln c(t) lauten:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
1	$\ln r(t) = 1{,}3697 \cdot \ln c(t) - 7{,}4543$	1,4	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$
2	$\ln r(t) = 1{,}2446 \cdot \ln c(t) - 8{,}0291$	1,2	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$
3	$\ln r(t) = 1{,}4414 \cdot \ln c(t) - 8{,}3444$	1,4	$3{,}70 \cdot 10^{-3}$
4	$\ln r(t) = 1{,}8109 \cdot \ln c(t) - 8{,}7389$	1,8	$5{,}93 \cdot 10^{-3}$
5	$\ln r(t) = 1{,}2032 \cdot \ln c(t) - 7{,}7921$	1,2	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$
6	$\ln r(t) = 1{,}2560 \cdot \ln c(t) - 8{,}0823$	1,3	$2{,}40 \cdot 10^{-3}$
7	$\ln r(t) = 1{,}6334 \cdot \ln c(t) - 8{,}6086$	1,6	$2{,}82 \cdot 10^{-3}$
8	$\ln r(t) = 2{,}2574 \cdot \ln c(t) - 9{,}0130$	2,3	$4{,}50 \cdot 10^{-3}$

Tab. 13.3.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Lösungsmittel DMSO

Die Polymerisation des Monomers HEMA in DMSO läßt sich mit der idealen radikalischen Polymerisationskinetik nicht mehr beschreiben. Eine Möglichkeit, den beobachteten Reaktionsverlauf zu erklären, ist die Annahme, daß das Lösungsmittel DMSO in die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Initiators eingeht und diese stark beschleunigt. Bei niedriger Monomerkonzentration ist, bedingt durch die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, der Initiatorzerfall nicht mehr wesentlich langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dies erklärt die mit abnehmender Monomerkonzentration immer höher werdende Reaktionsordnung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit fällt damit bei nicht mehr vernachläßigbarem Initiatorzerfall schneller, als bei einer Reaktion 1. Ordnung zu erwarten ist. Die Auswertung nach der Differentialmethode, welche von einer konstanten Initiatorkonzentration ausgeht, zeigt dann eine von der Initiatorkonzentration abhängige höhere Ordnung des Monomers an. Sollte diese Annahme zutreffen, müßte die Auswertung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten die wahre Ordnung des Monomers angeben, da die Initiatorkonzentration dort konstant bleibt. Durch Ableiten der Ausgleichsfunktionen der Monomerkonzentrationen erhält man bei $t = 0$ die negative Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.

Initiator-konzentration [mmol·L^{-1}]	negative Reaktionsgeschwindigkeit bei t = 0 c_{HEMA}= 0,30 mol·L^{-1} [mol·L^{-1}·sec^{-1}]	negative Reaktionsgeschwindigkeit bei t = 0 c_{HEMA}= 0,57 mol·L^{-1} [mol·L^{-1}·sec^{-1}]
0,73	$1{,}783 \cdot 10^{-5}$	$3{,}533 \cdot 10^{-5}$
4,15	$4{,}112 \cdot 10^{-5}$	$8{,}348 \cdot 10^{-5}$
16,48	$7{,}333 \cdot 10^{-5}$	$1{,}535 \cdot 10^{-4}$
37,10	$9{,}875 \cdot 10^{-5}$	$2{,}310 \cdot 10^{-4}$

Tab. 13.3.4: negative Anfangsreaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen in DMSO

Nach Logarithmierung und Auftragung von ln r gegen ln c_{HEMA} ergeben sich folgende Ausgleichsgeraden. Die Berechnung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt wie bei den anderen Lösungsmitteln.

Initiator-konzentration [mmol·L^{-1}]	Ausgleichsgraden	Reaktionsordnung Monomer n	k [L^{0,5}·mol$^{-0,5}$·sec^{-1}]
0,73	ln r(t) = 1,0692· ln c(t) – 9,6364	1,1	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$
4,15	ln r(t) = 1,1075 · ln c(t) – 8,7546	1,1	$2{,}45 \cdot 10^{-3}$
16,48	ln r(t) = 1,1552 · ln c(t) – 8,1201	1,2	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$
37,10	ln r(t) = 1,3291 · ln c(t) – 7,6094	1,3	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$
∅		1,2	$2{,}43 \cdot 10^{-3}$

Tab. 13.3.5: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten werden, wie erwartet, Ordnungen im Bezug auf das Monomer von etwa 1 erhalten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Steigung der Ausgleichsgraden nur durch zwei Punkte bestimmt wird und so ein sehr großer Fehler resultiert. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nicht direkt mit den in anderen Lösungsmitteln erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeiten vergleichen, da bei DMSO als Lösungsmittel eine wesentlich höhere Initiatorzerfallsgeschwindigkeit zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten führt. Zusätzlich können allerdings andere Reaktionen, wie der Abbruch des Radikals der wachsenden Kette mit dem Lösungsmittel, die Polymerisationsgeschwindigkeit verringern. Diese Reaktion hätte eine nicht linear von der Monomerkonzentration abhängige Volumenkontraktion, wie sie auch beobachtet worden ist, zur Folge.

Da Xylol für die späteren Copolymerisationsversuche als Lösungsmittel verwendet wird, wurde auch die Reaktionskinetik in Xylol untersucht.

13.4 Versuche mit Xylol als Lösungsmittel

Da das PolyHEMA nur sehr schlecht in Xylol als Lösungsmittel löslich ist, wurden hier nur sehr niedrige Monomerkonzentrationen verwendet. Folgende Tabelle zeigt die hier verwendeten Konzentrationen.

Versuch	c_{HEMA} [mol·L^{-1}]	$c_{Initiator}$ [mmol·L^{-1}]
1	0,144	37,12
2	0,145	25,77
3	0,146	9,306
4	0,147	4,145
5	0,296	37,11
6	0,299	16,49
7	0,301	4,123
8	0,301	0,726

Tab. 13.4.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in Xylol

Die Auswertung der Reaktionskinetik konnte nicht nach der Differentialmethode erfolgen, da auch bei den verwendeten niedrigen Monomerkonzentrationen eine Fällungspolymerisation auftrat. Dabei erhöht sich die Polymerisationsgeschwindigkeit sofort nach dem Beginn der Versuche durch einen sofort einsetzenden starken Geleffekt auf etwa das Doppelte der am Anfang gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit. Am Ende der Polymerisation erfolgt dann eine starke Verminderung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch den einsetzenden Glaseffekt, so daß auch nach mehreren Stunden kein vollständiger

Umsatz des Monomers erzielt wird. Da bei der späteren Copolymerisation des Monomers HEMA bei den dort verwendeten Temperaturen mit einer Lösungspolymerisation gerechnet wird, wurde die Polymerisationskinetik in Xylol bei 60°C nicht weiter ausgewertet.

Ein Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann Auskunft über die Abhängigkeit der Polymerisation von der Polarität der Lösungsmittel geben.

13.5 Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten. Bei größer werdender Dielektizitätskonstante steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante an. Eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die Dimroth-Energien E_T oder gegen die Hildebrand´schen Lösungparameter ergibt keinen sinnvollen Zusammenhang. Die Polymerisation von HEMA erfolgt in allen Lösungsmitteln, in denen das Polymer löslich ist, nach der idealen radikalischen Polymerisationskinetik. Es konnte gezeigt werden, daß Dilauroylperoxid für die Polymerisation von HEMA bei den niedrigen Temperaturen von 60°C geeignet ist.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante DK	Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
Dioxan	2,2	$6,35 \cdot 10^{-4}$
Ethanol	24,3	$9,21 \cdot 10^{-4}$
DMF	36,7	$1,06 \cdot 10^{-3}$
DMSO	48,9	($2,43 \cdot 10^{-3}$) eventuell höhere Initziatorzerfallsgeschwindigkeit

Tab. 13.5.1 Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Das nachfolgende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten von der Dielektizitätskonstante.

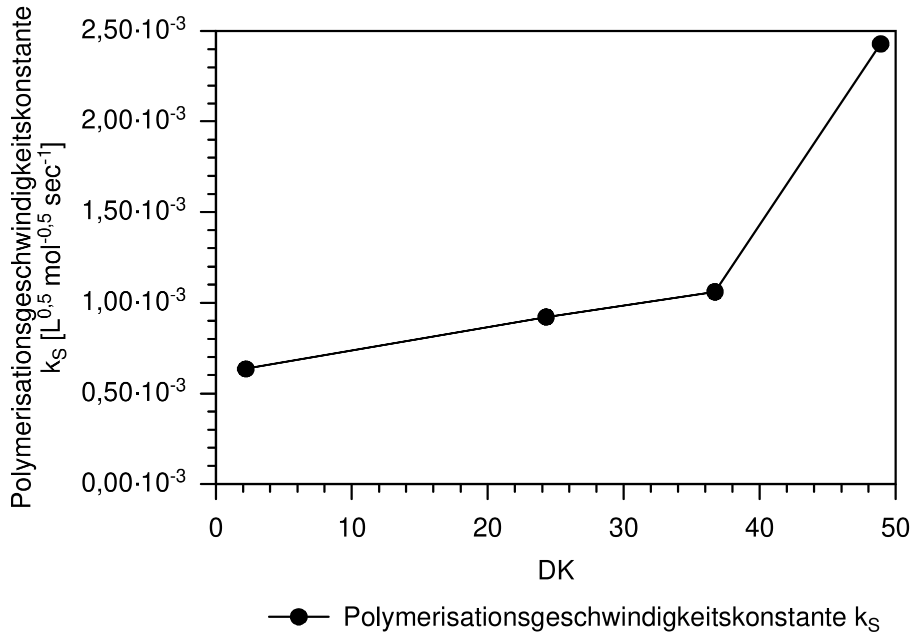

Abb. 13.5.1: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_S von der Dielektizitätskonstanten (DK)

Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit ist etwas von der Dielektrizitätskonstante abhängig. Bei allen Versuchen außer bei Xylol wurde eine Reaktionsordnung bezüglich des Monomers von 1 festgestellt. HEMA zeigt somit ein ideales Polymerisationsverhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln. In Xylol tritt bei 60°C eine Fällungspolymerisation auf, da PolyHEMA in diesem Lösungsmittel nicht in ausreichendem Maße löslich ist. Bei 180°C ist aber bei den verwendeten Konzentrationen und dem hohen Anteil von Styrol bzw. n-BA mit einer Lösungspolymerisation zu rechnen. Versuche bei 180°C sollten nun zeigen, ob bei 180°C wieder mit einem idealen Polymerisationsverhalten gerechnet werden kann.