17 Diskussion

Ziel war es, ein Copolymer mit besonderen Strukturmerkmalen aus den Monomeren Styrol (S), n-Butylacrylat (n-BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure (AS) herzustellen. Das hergestellte Copolymer sollte eine große mittlere Sequenzlänge, eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und ein niedriges Molekulargewicht (M_n < 3000 g/mol) haben. Um diese Forderungen zu erfüllen, mußte zuerst die Copolymerzusammensetzung ermittelt werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Konzentration an Acrylsäure sehr gering war und deshalb vernachlässigt werden konnte. Um die Untersuchungen der geforderten neuen Strukturmerkmale, welche auf einer möglichst hohen mittleren Sequenzlänge des Copolymers beruhen, zu vereinfachen, mußten zwei Programme geschrieben werden. Das erste Programm sollte aus den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung die Polymerzusammensetzung mit Hilfe der Marcov-Ketten berechnen. Zur Visualisierung des entstehenden Copolymers sollte mit diesem Programm zusätzlich mit Hilfe der Monte-Carlo Methode und den Übergangswahrscheinlichkeiten Ausschnitte einiger Polymerketten exemplarisch dargestellt werden. Die automatische Berechnung der Copolymerzusammensetzung erwies sich als ein großer Vorteil, da schnell und einfach Simulationen mit beliebigen Monomerzusammensetzungen durchgeführt werden konnten. Durch das Anzeigen der Polymerkettenausschnitte und der Übergangswahrscheinlichkeiten war eine schnelle Überprüfung der Abhängigkeit des Copolymerisationsverhalten von den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung möglich. Das Programm läßt sich zudem leicht auf Copolymerisationen mit mehr als 3 Comonomere erweitern. Da in dieser Arbeit nicht etwa die Monomerzusammensetzung, sondern nur die Copolymerzusammensetzung gegeben war, mußte ein weiteres Programm geschrieben werden, welches auch diese Arbeit automatisiert. Mit Hilfe der beiden Programme konnte nun das Polymerisationsverhalten der drei Monomere Styrol, n-BA und HEMA in einem Dreiecksdiagramm dargestellt werden. Dabei stellte sich heraus, daß der n-BA-Anteil im Copolymer immer niedriger als in der Monomermischung war. Dies hat zur Folge, daß mit sehr hohen n-BA-Konzentrationen in der Monomermischung gearbeitet werden mußte. Da die Homoübergangswahrscheinlichkeit einen starken Einfluß auf die Sequenzlängenverteilung hat, wurde die Abhängigkeit der Homoübergangswahrscheinlichkeit von der Monomerzusammensetzung und den Copolymerisationsparametern untersucht. Es zeigte sich, daß nur bei sehr hohen Monomerkonzentrationen und großen Copolymerisationsparametern längere Sequenzketten erhalten werden. Bei der nachfolgenden Simulation des darzustellenden Copolymers stellte sich nun heraus, daß, bedingt durch die sehr niedrigen Copolymerisationsparameter, keine längeren Sequenzen auftreten. Besonders die Kombination Styrol-n-BA zeigte ein ausgeprägtes Bestreben zu einem alternierenden Einbau. Dies läßt sich damit erklären, daß das elektronenreiche Styrol bevorzugt das elektronenarme n-BA, bzw. daß das elektronenarme n-BA bevorzugt das elektronenreiche Styrol addiert. Eine wesentliche Erhöhung eines Anteils in der Monomermischung um dessen mittlere Sequenzlänge zu erhöhen schied aus, da durch diese Maßnahme das gewünschte Copolymer nicht mehr entsteht, weil dadurch auch der Anteil dieses Monomers im Copolymer stark ansteigt. Auch hat diese Maßnahme eine erhebliche Reduktion der Sequenzlänge der anderen Comonomere zur Folge. Dies war also kein gangbarer Weg, um das Ziel zu erreichen. Um das Ziel einer möglichst hohen mittleren Sequenzlänge der einzelnen Monomere, besonders des Styrols und des n-BA, zu erreichen, waren also weitere Überlegungen notwendig. Eine Möglichkeit ist eine Temperaturerhöhung, welche polare Kräfte, die einen alternierenden Einbau im Copolymer verursachen, zurückdrängt. Da auch durch diese Maßnahme keine wesentlich längeren Sequenzketten entstehen (die Copolymerisationsparameter sind nur wenig von der Temperatur abhängig), wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht, die mittlere Sequenzlänge zu erhöhen. Dies gelang durch Aufspalten des ursprünglichen ternären Copolymers in zwei ineinander mischbare ebenfalls ternäre Copolymere. In den einzelnen Copolymeren war mit HEMA als Lösungsvermittler nun der Anteil des jeweiligen Monomers (Styrol im styrolreichen Copolymer und n-BA im n-BA-reichen Copolymer) wesentlich höher. Durch den jetzt wesentlich höheren Anteil des jeweiligen Monomers im Copolymer war die mittlere Sequenzlänge wesentlich höher. Außerdem wurde durch die Trennung der Styrolphase von der n-BA-Phase während der Copolymerisation der unerwünschte alternierender Einbau dieser beiden Monomere stark zurückgedrängt. Dadurch konnten, vor allem mit HEMA als Lösungsvermittler, wesentlich längere Sequenzketten erreicht werden. Die entstehenden Copolymere mußten allerdings vollständig ineinander löslich sein, um nach der Mischung einen klaren Lack zu ergeben. Das Löslichkeitsverhalten der beiden Copolymere wurde deshalb bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen untersucht. Hier zeigte sich, daß HEMA mit seinen Wasserstoffbrückenbindungen ein wesentlich besserer Löslichkeitsvermittler als die beiden anderen Monomere ist. Es war also gelungen, durch das Auftrennen des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere mit HEMA als Löslichkeitsvermittler, wesentlich längere Sequenzketten zu erreichen. Zur Darstellung der Copolymere mußten nun die Copolymerisationsparameter neu ermittelt werden, da für die gewählte hohe Reaktionstemperatur (180°C), die Copolymerisationsparameter nur für das System Styrol-n-BA bekannt waren. Eine erneute Berechnung des styrolreichen und des n-BA-reichen Copolymers mit den neu bestimmten Copolymerisationsparametern zeigte, daß die Trennung des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere und die gewählte höhere Reaktionstemperatur die gewünschte Sequenzlängenverteilung bewirkte. Bevor nun mit der Darstellung der beiden Copolymere begonnen werden konnte, wurden allerdings kinetische Daten für die nachfolgenden Polymerisationsversuche benötigt. Besonders interessant waren dabei Aussagen über ein eventuelles nicht ideales Polymerisationsverhalten der Monomere. Zum Beispiel würden Gel- und Glaseffekte die Polymerisation in einer ungewünschten Art und Weise beeinflussen, da sie das Molekulargewicht deutlich erhöhen oder aber die Polymerisationsgeschwindigkeit stark reduzieren. Beide Effekte waren also unerwünscht. Da von den Monomeren Styrol und n-BA ausreichende kinetische Daten vorlagen, wurde nur das Polymerisationsverhalten des Monomers HEMA untersucht. Um erste Aussagen über das Polymerisationsverhalten zu erhalten, wurden deshalb zuerst Versuche bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur (60°C) durchgeführt, um eventuelle Schwierigkeiten, welche durch die, bei diesen hohen Temperaturen sehr hohen auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten, von vornherein auszuschließen. Es stellte sich heraus, daß bei einer Lösungspolymerisationen HEMA ein ideales kinetisches Polymerisationsverhalten aufweist. Die nachfolgenden Versuche bei hohen Temperaturen zeigten allerdings, daß hier verstärkt Übertragungsreaktionen auftreten, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit stark absenken. Besonders das im tech. Xylol enthaltene Ethylbenzol erwies sich als ein guter Kettenübertrager. Nachdem die kinetischen Versuche mit HEMA abgeschlossen waren, stellte sich die Frage nach einem für diese Temperaturen geeigneten Initiator. Dieser sollte eine Halbwertszeit von etwa 5 min. bei 180°C haben und möglichst keine Übertragungsreaktionen mit der Reaktionsmischung eingehen. Zusätzlich sollte der Radikalausbeutefaktor möglichst hoch sein, um mit einer möglichst geringen Menge an Initiator auszukommen. Als Initiator für die verwendeten hohen

Temperaturen erwies sich das Di-*tert*-butylperoxid als ideal, da dieser Initiator, von den getesteten Initiatoren, die stärkste Beschleunigung der Polymerisation verursachte, da die beiden beim Zerfall des Initiators entstehenden *tert*.-Butylradikale bei den im Reaktor vorliegenden Bedingungen nur im untergeordneten Maße Übertragungsreaktionen oder Abbruchreaktionen eingehen. Die Copolymerisationsversuche bei 180°C im Autoklaven zeigten, was aufgrund der vorher durchgeführten kinetischen Versuche zu erwarten war, daß kein Gel- oder Glaseffekt auftritt. Statt dessen spielten, wie erwartet, Übertragungsreaktionen eine entscheidende Rolle bei der Polymerisation. Das durch Mischung der beiden ineinander löslichen Copolymere hergestellte Produkt entsprach nun den ursprünglichen Anforderungen. Im styrolreichen Copolymer konnte durch Ersatz des tech. Xylols durch das reine Lösungsmittel Ethylbenzol zusätzlich Initiator eingespart werden, da das Ethylbenzol durch die Übertragungsreaktionen die Molmasse deutlich reduzierte. Allerdings war in diesem Lösungsmittel eine wesentlich längere Verweilzeit erforderlich um den geforderten hohen Umsatz zu erreichen. Das so hergestellte Produkt erwies sich als kratz- und schlagfest. Dies ist auf die neuen Strukturmerkmale des hergestellten Copolymers zurückzuführen. Durch die im Copolymer enthaltenen Hydroxygruppen haftet das Produkt hervorragend auf Metall. Der hergestellte Lack entsprach damit den ursprünglichen Vorgaben.