4 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung und Berechnung der Sequenzlängenverteilung über die Copolymerisationsparameter

4.1 Ermittlung der Monomerkonzentrationen

Zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Monomere im Copolymer im Rahmen der vorgegebenen Grenzen müssen die physikalischen Daten dieser Verbindungen bekannt sein. Diese sind:

Styrol:	M: 104,15 g/mol; Dichte: 0,91 g/ml; Sdp.: 145ºC
n-BA:	M: 128,17 g/mol; Dichte: 0,90 g/ml; Sdp.: 148ºC
HEMA:	M: 130,14 g/mol; Dichte: 1,073 g/ml; Sdp.: 67ºC (3,5 hPas)
Acrylsäure:	M: 72,06 g/mol; Dichte: 1,05 g/ml; Sdp.: 141ºC

Zur Bestimmung der Konzentration an HEMA im Copolymer wird die Hydroxyzahl benötigt. Die Hydroxyzahl gibt an, wieviel mg Kaliumhydroxid (KOH) den, in 1 g Polymer vorhandenen, freien Hydroxygruppen äquivalent sind. Zur Berechnung der HEMA-Konzentration wurde zuerst ermittelt, wieviel mmol 120 bzw. 150 mg Kaliumhydroxid äquivalent sind (siehe Aufgabenstellung). Die Molmasse von Kaliumhydroxid beträgt 56,11 g/mol. In 1 g Copolymer müssen daher 2,14 bis 2,67 mmol HEMA enthalten sein. Dies entspricht 0,278 bis 0,347 g HEMA pro g Copolymer.

Die Konzentration an Acrylsäure kann aus der Säurezahl errechnet werden. Die Säurezahl gibt an, wieviel mg KOH von 1 g Polymer verbraucht werden. Zur Neutralisation von 10 bis 20 mg Kaliumhydroxid werden 0,18 bis 0,36 mmol Acrylsäure benötigt. 1 g Copolymer sollte daher also 0,013 bis 0,026 g Acrylsäure erhalten.

Die Menge an n-BA im Copolymer ergibt sich aus der Differenz der übrigen Copolymeren zu 100 %.

	Styrol	HEMA	Acrylsäure	n-BA
Konzentrationsverhältnis	25 - **45** - 50	27,8 - 34,7	1,3 - 2,6	12,7 - 45,9

Tab. 4.1.1: Erwünschte Konzentrationsverhältnisse im Zielcopolymer in Ma-%

Umgerechnet in Molprozent (Mol-%) ergeben sich folgende Werte:

	Styrol	HEMA	Acrylsäure	n-BA
Konzentrationsverhältnis	29 - **50** - 54	25,8 - 30,3	2,2 - 4,1	11,2 - 43,1

Tab. 4.1.2: Erwünschte Konzentrationsverhältnisse im Zielcopolymer in Mol-%

4.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus Literaturdaten

Der Aufbau eines Copolymers in den vorgegebenen Konzentrationsverhältnissen kann anschaulich dargestellt werden, wenn die Copolymerisationsparameter (r-Parameter) des Systems bekannt sind. Die Copolymerisationsparameter für das bearbeitete System können größtenteils aus dem Polymerhandbook /1/ entnommen werden. Abb. 4.2.1 zeigt, für welche Temperaturen und Systeme in der Literatur hier Copolymerisationsparameter publiziert wurden. Wie erkennbar, ist die Datenhäufigkeit unterschiedlich groß.

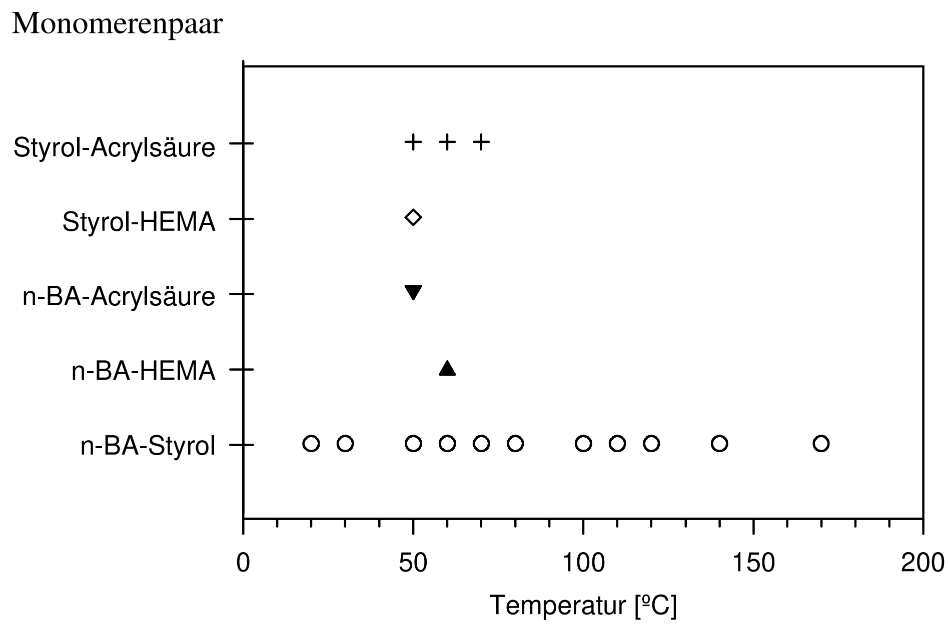

Abb. 4.2.1: Temperaturen, bei denen in der Literatur Copolymerisationsparameter für einzelne Monomerenpaare bestimmt wurden

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter des Systems Styrol / n-BA, für das eine größere Zahl von Meßdaten vorliegen.

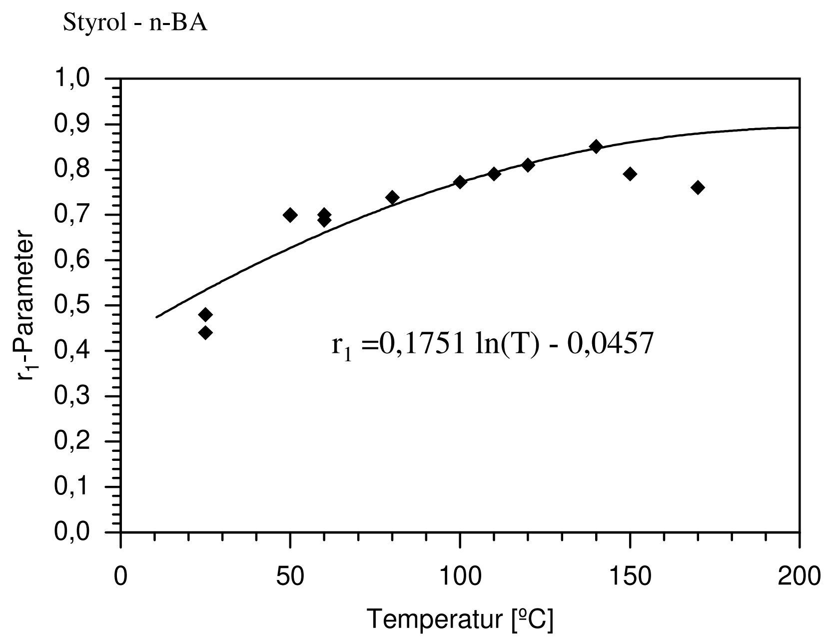

Abb. 4.2.2: Temperaturabhängigkeit des r_1-Wertes des Systems Styrol - n-BA /2,3,4,5,6,7,8,9,10/

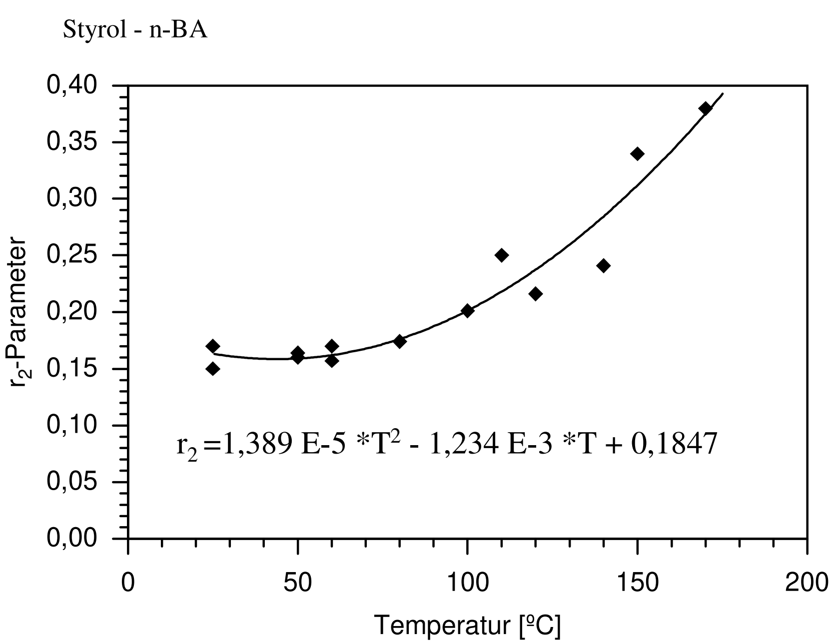

Abb. 4.2.3: Temperaturabhängigkeit des r_2-Wertes des Systems Styrol - n-BA /2,3,4,5,6,7,8,9,10/

Für beide Parameter lassen sich geschlossene Temperaturkurven entwickeln.

Für die Temperaturabhängigkeiten im Systems Styrol - HEMA ergeben sich nur Diagramme für verschiedene Lösungsmittel. Der Wert "errechnet" bedeutet, daß dieser Wert nicht präparativ bestimmt worden ist, sondern daß dieser Punkt über das Q/e - Schema abgeschätzt wurde /3/.

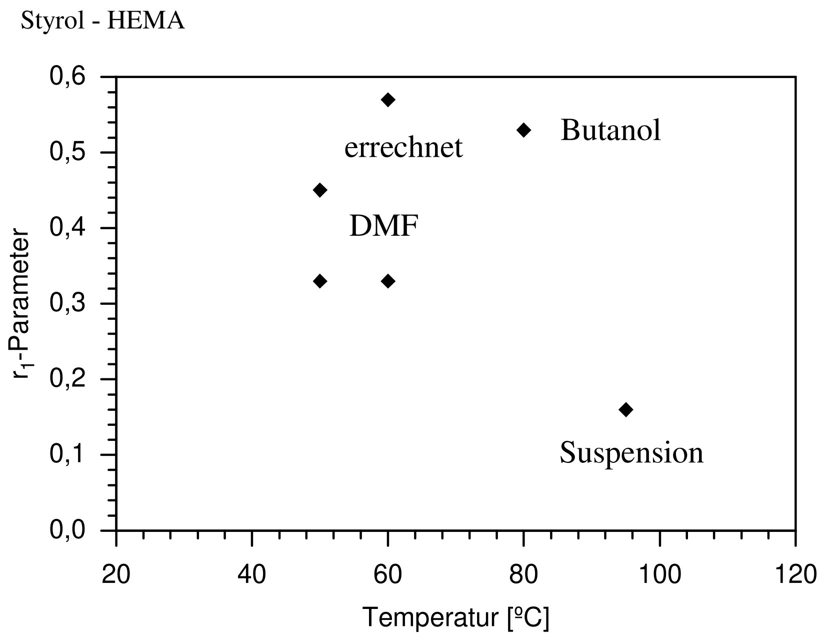

Abb. 4.2.4: Temperaturabhängigkeit des r_1-Wertes des Systems Styrol - HEMA /3,11,12,13/

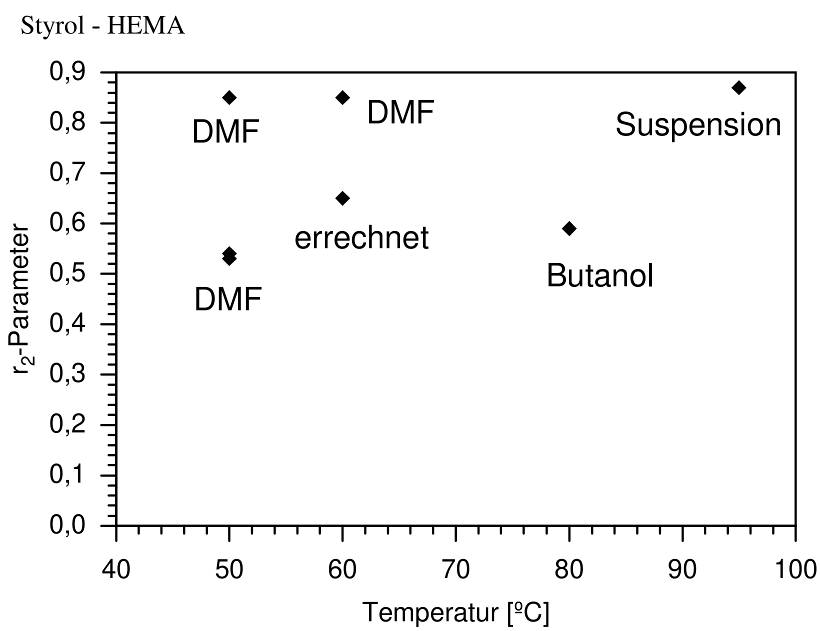

Abb. 4.2.5: Temperaturabhängigkeit des r_2-Wertes des Systems Styrol - HEMA /3,11,12,13/

Aus den Diagrammen für das System Styrol - HEMA läßt sich kein einheitliches Temperaturprofil erkennen, da die Werte zu stark streuen. Die Copolymerisationsparameter der übrigen Monomerkombinationen sind in den folgenden Abbildungen als x- bzw. als y-Achse angegeben, da die Parameter nur bei wenigen Temperaturen gemessen wurden. Die Meßdaten sind, falls eine Temperatur in der Literatur angegeben wurde, mit diesen bezeichnet.

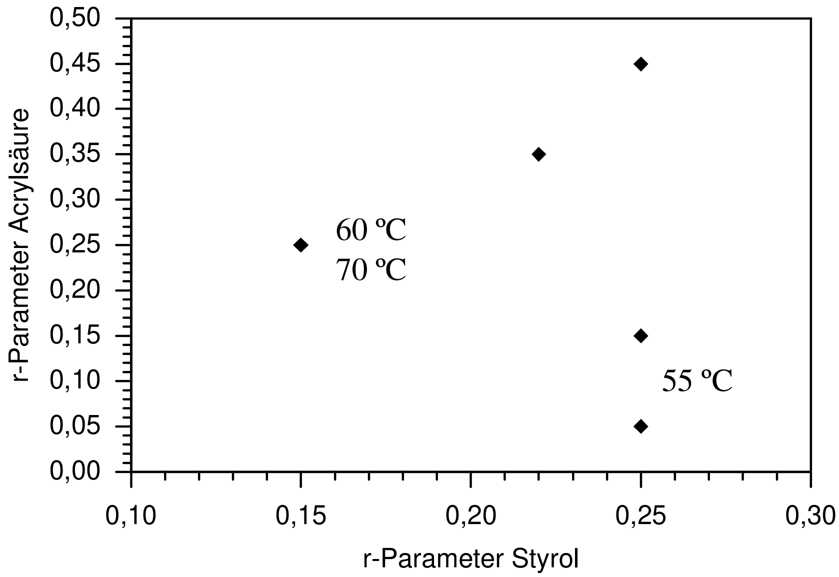

Abb. 4.2.6: Copolymerisationsparameter des Systems Styrol - Acrylsäure /5,14,15,16/

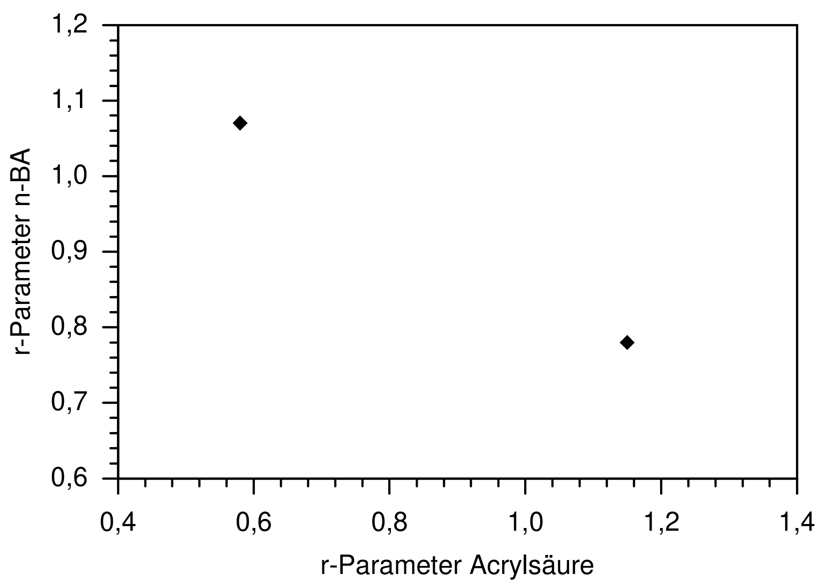

Abb. 4.2.7: Copolymerisationsparameter des Systems Acrylsäure - n-BA /17,18/

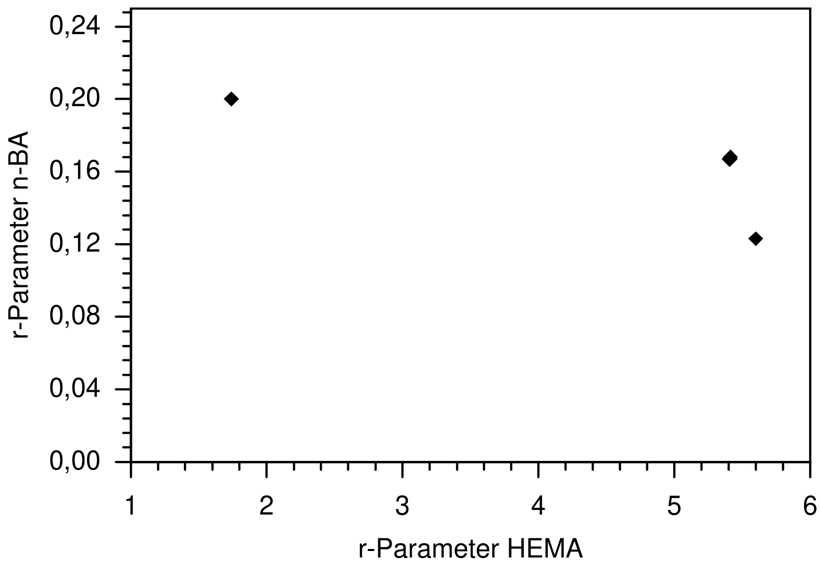

Abb. 4.2.8: Copolymerisationsparameter des Systems HEMA - n-BA /19,20/

Diese Werte sind nur von begrenztem Nutzen, da keine einheitlichen Messungen in Bezug auf eine Temperatur- bzw. eine Lösungsmittelabhängigkeit vorliegen.

Da für das System von Acrylsäure - HEMA keine Literaturwerte vorlagen, wurden die Copolymerisationsparameter aus dem Q/e - Schema /1/ errechnet.

	Q	e
HEMA	1,78	- 0,39
Acrylsäure	0,83	0,88

Tab. 4.2.1: Q- und e- Parameter für die Monomere HEMA und Acylsäure

Die Formeln zur Berechnung der Copolymerisationsparameter über das Q/e - Schema lauten:

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right) \cdot e^{-\left(e_1 \cdot \left(e_1 - e_2\right)\right)} \text{ bzw. } \quad r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right) \cdot e^{-\left(e_2 \cdot \left(e_2 - e_1\right)\right)} \qquad (1, 2)$$

Daraus ergeben sich nach Einsetzen der Größen folgende Copolymerisationsparameter für das System HEMA - Acrylsäure:

$$r_{HEMA-AS} = \left(\frac{1,78}{0,83}\right) \cdot e^{-\left(-0,39 \cdot \left(-0,39-0,88\right)\right)}$$

$$r_{HEMA\text{-}AS} = 1,31$$

bzw. für das System Acrylsäure - HEMA.

$$r_{AS-HEMA} = \left(\frac{0,83}{1,78}\right) \cdot e^{-\left(0,88 \cdot \left(0,88-\left(-0,39\right)\right)\right)}$$

$$r_{AS\text{-}HEMA} = 0,15$$

Aus den in der Literatur /1/ angegebenen Copolymerisationsparametern wurden, um einen durchschnittlichen Wert zu erzielen, die arithmetischen Mittelwerte gebildet. Es ergaben sich so bei ~ 60ºC folgende Werte, die zur Berechnung des Aufbaus des Copolymers bei der vorher bestimmten Copolymerzusammensetzung verwendet werden können:

Copolymerisations-parameter	Styrol	n-BA	HEMA	Acrylsäure
Styrol	——	0,63	0,48	0,15
n-BA	0,155	——	0,168	0,91
HEMA	0,64	5,414	——	1,31
Acrylsäure	0,25	1,31	0,154	——

Tab. 4.2.2: Copolymerisationsparameter bei ~ 60ºC /1/

4.3 Berechnung der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Kette

Mit Hilfe der Copolymerisationsparameter läßt sich die Copolymerzusammensetzung bei differentiellem Umsatz mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung errechnen.

$$f = \frac{1 + r_1 \cdot F}{1 + \frac{r_2}{F}} \qquad (3)$$

Darin ist f das Verhältnis der molaren Anteile der Monomere im Copolymer und F das Verhältnis der molaren Anteile der Monomere in der Reaktionsmischung, bei der das Copolymer mit dem Verhältnis f entsteht.

$$f = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{und} \quad F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \qquad (3\text{ a, b})$$

Da bei mehr als zwei Comonomeren die Berechnung über die Copolymerisationsgleichung schwierig und fehleranfällig wird, wurden die Copolymerzusammensetzungen mit Hilfe von Markov-Ketten bestimmt.

Die Markov-Kette /21,22/ ist ein Begriff aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Sie beschreibt den Übergang zwischen zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Zuständen eines beliebigen Systems. Ist die Wahrscheinlichkeit des Übergang eines Systems vom k-ten Zustand in den (k+1)-ten Zustand unabhängig vom k-ten Zustand, spricht man von einer Markov-Kette 0. Ordnung. Es liegt hier eine Bernoulli-Statistik vor. Ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom k-ten Zustand in den (k+1)-ten Zustand nur abhängig vom k-ten Zustand, spricht man von einer Markov-Kette 1.Ordnung. Liegt eine Abhängigkeit vom k-ten und vom (k-1)-ten Zustand vor, spricht man von einer Markov-Kette 2. Ordnung. Entsprechendes gilt für Markov-Ketten höherer Ordnung. Die Markov-Ketten sind somit zur Beschreibung von Copolymerisationen geeignet, bei denen der Einbau von Monomereinheiten von vorherigen Kettengliedern abhängig ist. Da bei vielen Copolymerisationen der Einfluß vorletzter Kettenglieder auf den Einbau von Monomeren vernachlässigbar ist, sind bei Copolymerisationen mit mehr als zwei Monomeren Markov-Ketten eine große Hilfe zur Bewältigung von Berechnungen. Um die Berechnung zu automatisieren, wurde ein Computerprogramm für MS-DOS-kompatible Systeme geschrieben (Copofor2.exe), welches aus den Copolymerisationsparametern und den Eingangskonzentrationen die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet und dann mit Hilfe der Markov-Kette die Copolymerzusammensetzung bestimmt. Zusätzlich wurden anhand der

Übergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode exemplarische Copolymerkettenausschnitte aufgezeichnet. An diesen ist der ungefähre Kettenaufbau zu erkennen. Da die Konzentration an Acrylsäure sehr niedrig ist, wurde sie bei den Simulationen nicht mit berücksichtigt.

4.3.1 Beschreibung des Programmes "Copofor2.exe" zur Simulation und Berechnung einer Copolymerisation

Das Programm für MS-DOS kompatible Systeme berechnet Kettenausschnitte einer differentiellen Copolymerisation mit drei verschiedenen Monomeren. Das Programm beginnt mit der Abfrage der Namen der drei Monomere, der verschiedenen Copolymerisationsparameter (r_{12}; r_{13}; r_{21}; r_{23}; r_{31}; r_{32}, bei mehr als zwei Comonomeren werden zwei Indizes für die Copolymerisationsparameter gebraucht) und der Molenbrüche der Monomere in der Monomerlösung. Es können auch Monomerkonzentrationen eingegeben werden, da das Programm diese intern in Molenbrüche umrechnet. Für die Monte-Carlo-Simulation wird noch eine Zufallszahl (Random-Link) benötigt, welche zur Initialisierung des Zufallszahlengenerators dient. Anschließend werden die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet. Für die Homoübergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$p_{XX} = \frac{\mathrm{KonzX}}{\mathrm{KonzX} + \frac{\mathrm{KonzY}}{r_{xy}} + \frac{\mathrm{KonzZ}}{r_{xz}}} \qquad (4)$$

Für die Kreuzübergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$p_{XY} = \frac{\mathrm{KonzY}}{\mathrm{KonzX} \cdot r_{xy} + \mathrm{KonzY} + \frac{r_{xy}}{r_{xz}} \cdot \mathrm{KonzZ}} \qquad (5)$$

wobei x, y und z die einzelnen Monomere bezeichnen. Nach Ausgabe der Übergangswahrscheinlichkeiten müssen diese noch für die Monte-Carlo-Simulation aufbereitet werden. Für eine wachsende Kette mit z.B. einem Radikal vom Typ 1 ergibt sich nun folgende Aufbereitung: Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit dem Faktor 10000 multipliziert. Nach der Bestimmung des 1. Moleküls für die Monte-Carlo-Simulation (Startmolekül), anhand der Konzentrationsverhältnisse in der Monomermischung und der Berechnung einer Zufallszahl aus dem vorher abgefragten Random-Link, beginnt nun die eigentliche Monte-Carlo-Simulation zur Erzeugung eines Ausschnitts einer Copolymerkette. Die erzeugte Zufallszahl (eine Zahl zwischen 1 und 10000) wird nun mit der Übergangswahrscheinlichkeit p_{11} verglichen. Ist sie kleiner oder gleich, wird das Monomer 1 eingebaut, ist sie größer, erfolgt eine Verzweigung des Programmes. Nun wird die Zufallszahl mit der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten (p_{11} und p_{12}) verglichen. Ist die Zufahlszahl nun kleiner oder gleich dieser Summe, wird das Monomer 2 eingebaut, ist sie größer, erfolgt der Einbau von Monomer 3. Mit Radikalen der anderen Typen wird analog verfahren. Mit jeder neuen Zufallszahl wird der Kettenausschnitt verlängert. Es werden so 10 Copolymermoleküle der Kettenlänge 80 erzeugt, wobei allerdings nur die letzten 64 Kettenglieder angezeigt werden, da die ersten 16 Kettenglieder nur zur Einstellung des Copolymerisationsgleichgewichtes dienen. Das durch die Monte-Carlo-Simulation erhaltene Copolymerverhältnis wird angezeigt. In einem weiteren Programmteil wird das Copolymerisationsverhältnis mit Hilfe der Markov-Kette errechnet und zum Vergleich ebenfalls angezeigt. Die erhaltenen Daten werden zusätzlich in einer Datei mit dem Namen "ter1.dat" gespeichert, um sie auszuwerten bzw. auszudrucken. Nach der Abfrage für eine erneute Berechnung, bei der man sich die erneute Eingabe der Copolymerisationsparameter und der Monomernamen erspart, kann das Programm beendet werden. Mit diesem Programm läßt sich eine ternäre Copolymerisation berechnen, wenn die Monomermolenbrüche in der Monomerlösung und die Copolymerisationsparameter bekannt sind. Um aus einer gegebenen Polymerzusammensetzung die Monomermolenbrüche in der Reaktionslösung zu berechnen, ist ein zusätzliches Programm notwendig.

4.3.2 Berechnung der Monomermolenbrüche aus der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Ketten über das dem Programm "Neudata.exe"

Die analytische Berechnung der Monomermolenbrüche in der Monomerlösung aus der dazugehörigen Copolymerzusammensetzung ist bei Systemen mit mehr als zwei Comonomeren sehr aufwendig und fehleranfällig, da man für jedes Monomer die jeweiligen Differentialgleichungen, welche die Monomerabnahme beschreiben, simultan lösen muß. Bei Copolymeren, welche aus mehr als drei miteinander polymerisierten Monomeren bestehen, ist eine analytische Berechnung so gut wie ausgeschlossen. Auch hier haben sich die Markov-Ketten als Hilfe erwiesen. Die Berechnung erfolgt normalerweise durch n-fache Multiplikation der Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten, wobei n gegen unendlich geht. Dies ist analytisch nicht rückführbar. Das Problem löst das Programm "Neudata.exe" für MS-DOS kompatible Systeme, indem es die Monomerzusammensetzung aus der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Copolymerisationsparameter abgleicht. Das Programm kann, je nach Bedarf, auf die Berechnung von beliebig vielen Comonomeren erweitert werden. Zuerst wird der Benutzer nach den Monomernamen, den Copolymerisationsparametern und der Copolymerisationszusammensetzung der einzelnen Komponenten im Copolymer gefragt. Darauf erfolgt die Berechnung der einzelnen Monomerzusammensetzungen. Dabei wird zuerst die Copolymerzusammensetzung als Startwert für die Monomerzusammensetzung festgelegt. Mit dieser wird anschließend mit Hilfe der Markov-Kette die Copolymerzusammensetzung ausgerechnet und mit der vorher eingegebenen Copolymerzusammensetzung verglichen. Wird eine größere Abweichung festgestellt (>1%), wird der vorher abgeschätzte Monomermolenbruch um 0,5% erhöht bzw. erniedrigt. Bei kleineren Abweichungen (>0,01%) wird der Monomermolenbruch dann nur um 0.01% erhöht bzw. erniedrigt. Da sich die Monomermolenbrüche, besonders bei sehr großen bzw. sehr kleinen Copolymerisationsparametern, gegenseitig beeinflussen und sich nur langsam den gesuchten Werten annähern, muß die Schleife sehr häufig durchlaufen werden (5000 mal). Zum Schluß wird das Ergebnis mit der daraus resultierenden Copolymerzusammensetzung angezeigt. Dadurch kann der Benutzer des Programmes sofort erkennen, ob die Annäherung erfolgreich war. Die erhaltenen Daten werden zusätzlich in der Datei "Neudata.dat" gespeichert und können somit später eingesehen werden. Das mit den Programmen beschriebene Copolymerverhalten läßt sich mit Hilfe eines Dreiecksdiagramms darstellen.

4.3.3 Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens der drei Monomere HEMA, Styrol und n-BA bei differentiellem Umsatz im Dreiecksdiagramm

Die durch die Computerberechnungen erhaltenen Daten können in einem Dreiecksdiagramm aufgetragen werden. Die Copolymerisation wird als Pfeil dargestellt, wobei die Monomermolenbrüche als Pfeilanfang und das dazugehörige Copolymer als Pfeilspitze dargestellt wird. Nachfolgend ist das Dreiecksdiagramm für die Komponenten HEMA, Styrol und n-BA bei differentiellem Umsatz aufgetragen. Es fällt auf, daß sich das System immer zu niedrigeren BA-Anteilen und zu höheren HEMA- und Styrolanteilen als in der Ausgangsmischung vorhanden, hin bewegt.

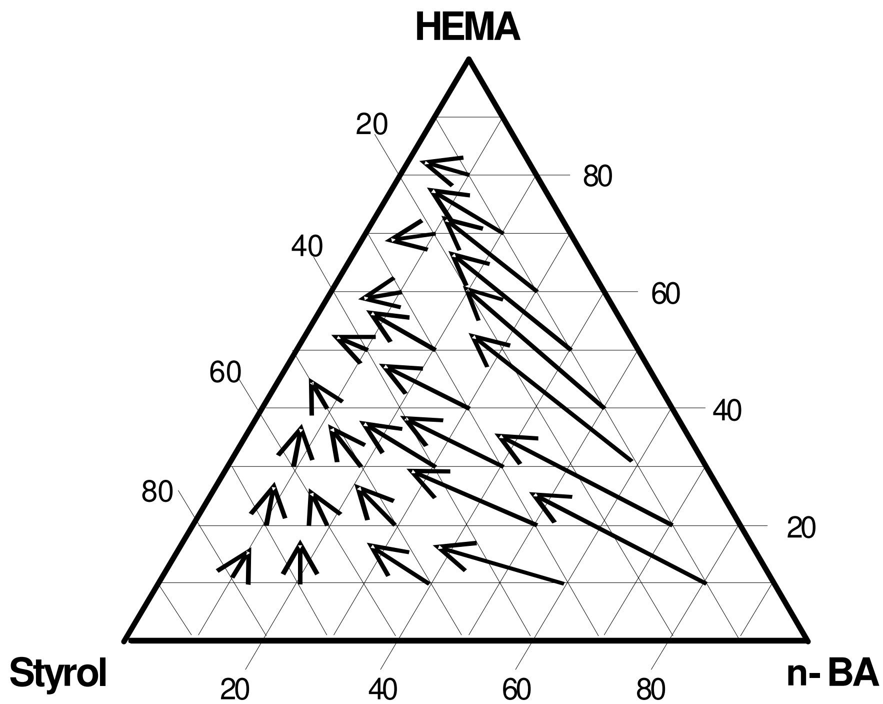

Abb. 4.3.3.1: Dreiecksdiagramm für die Copolymerisation von HEMA, Styrol und n-BA bei Verwendung der Copolymerisationsparameter aus Tab 4.2.2 (T ~ 60°C)

Bei hohen n-BA-Konzentrationen finden sich besonders lange Pfeile. In diesen Fällen unterscheidet sich die Copolymerzusammensetzung stark von dem Monomermolenbruch, was auf die niedrigen Copolymerisationsparameter von n-BA gegenüber HEMA und Styrol zurückzuführen ist.

Um die geforderten neuen Strukturmerkmale mit möglichst definierten Hart- (Styrol) und Weichsequenzen (n-BA) im Copolymer zu erhalten, ist eine Betrachtung der einzelnen Sequenzlängen nötig. Ein Copolymer, welches möglichst lange Sequenzen aufweist, enthält auch die gewünschten großen weichen bzw. großen harten Domänen. Da die Sequenzlängen von der Homoübergangswahrscheinlichkeit abhängen, sollte diese möglichst groß sein. Hierzu ist das Verständnis der Abhängigkeit der Häufigkeitsverteilung der Sequenzlängen von den Homoübergangswahrscheinlichkeiten, den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung notwendig.

4.3.4 Abschätzung der Homoübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung und von den Copolymerisationsparametern

Zur Beschreibung der Sequenzlängen /22/ wird die Homoübergangswahrscheinlichkeit benutzt, da sie sich hierfür gut eignet. Die mittlere Sequenzlänge eines Segmentes vom Typ 1 läßt sich nun durch die nachstehende Gleichung ermitteln

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}}, \tag{6}$$

wobei die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} bei einer ternären Copolymerisation wie folgt berechnet werden kann:

$$p_{11} = \frac{[M1]}{[M1] + \frac{[M2]}{r_{12}} + \frac{[M3]}{r_{13}}} \tag{7}$$

Die Häufigkeit der einzelnen Sequenzen S_1 der Länge n läßt sich ferner durch folgende Gleichung berechnen:

$$S_{1n} = p_{11}{}^{n-1} \cdot \left(1 - p_{11}\right), \tag{8a}$$

während der Massenanteil der Sequenzen M_1 der Länge n mit folgender Gleichung berechnet wird

$$M_{1n} = n \cdot p_{11}^{\ n-1} \cdot \left(1 - p_{11}\right)^2 . \qquad (8b)$$

Analog lassen sich die Sequenzen der anderen Typen berechnen. Mit der Homoübergangswahrscheinlichkeit eines Monomers lassen sich die Häufigkeiten der einzelnen Sequenzen leicht berechnen. Die nachfolgenden Grafiken zeigen die Homoübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Monomermolenbruch [M1]. Bei gleichen Copolymerisationsparametern ($r = r_{12} = r_{13}$) spielen die Monomermolenbrüche für [M1] und [M2] keine Rolle, da dann das Radikal vom Typ 1 indifferent reagiert.

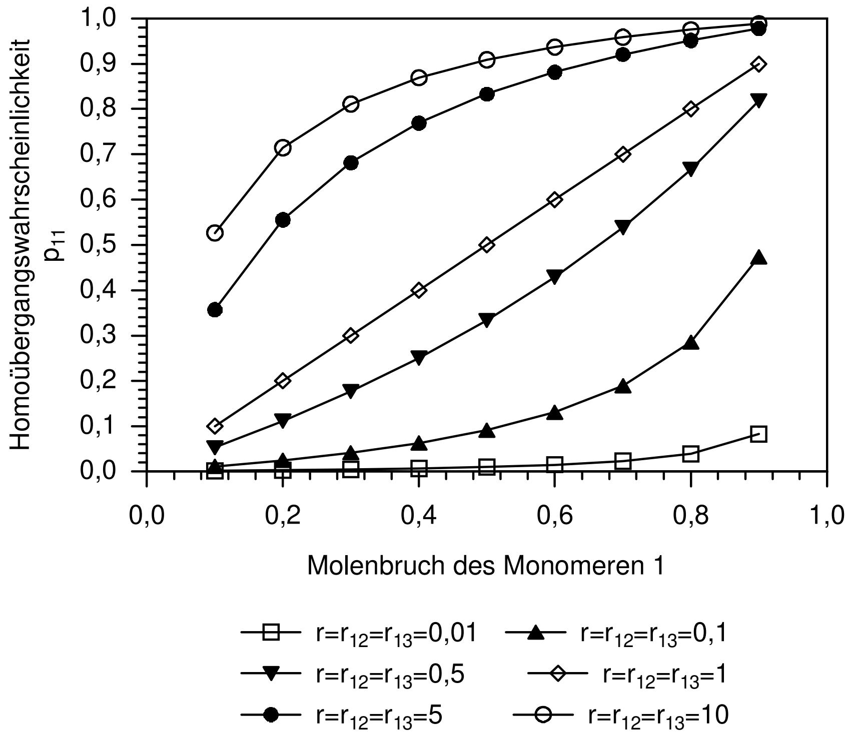

Abb. 4.3.4.1: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei $r = r_{12} = r_{13}$, [M2] und [M3] können, unter Berücksichtigung von nachfolgender Formel, nach Belieben gewählt werden (1-[M1] = [M2] + [M3])

Sind die Copolymerisationsparameter verhältnismäßig groß, tritt schon bei einem relativ geringen Molenbruch des Monomers M1 eine hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit auf. Bei sehr niedrigen Copolymerisationsparametern wird aber eine hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit erst bei sehr hohen Molenbrüchen des Monomers M1 erzielt. Die Copolymerisationsparameter haben somit einen stärkeren Einfluß auf die Homoübergangswahrscheinlichkeit, als der Molenbruch des Monomers M1 in der Reaktionslösung, welcher linear eingeht. Die absoluten Molenbrüche der Monomeren M2 bzw. M3 sind bei dieser Untersuchung nicht von Bedeutung, da die Monomere, bedingt durch die identischen Copolymerisationsparameter, in diesem Fall identisch reagieren.

Falls die Copolymerisationsparameter nicht identisch sind, was fast immer der Fall ist, gilt bei identischen Monomermolenbrüchen von M2 und M3 folgendes Diagramm:

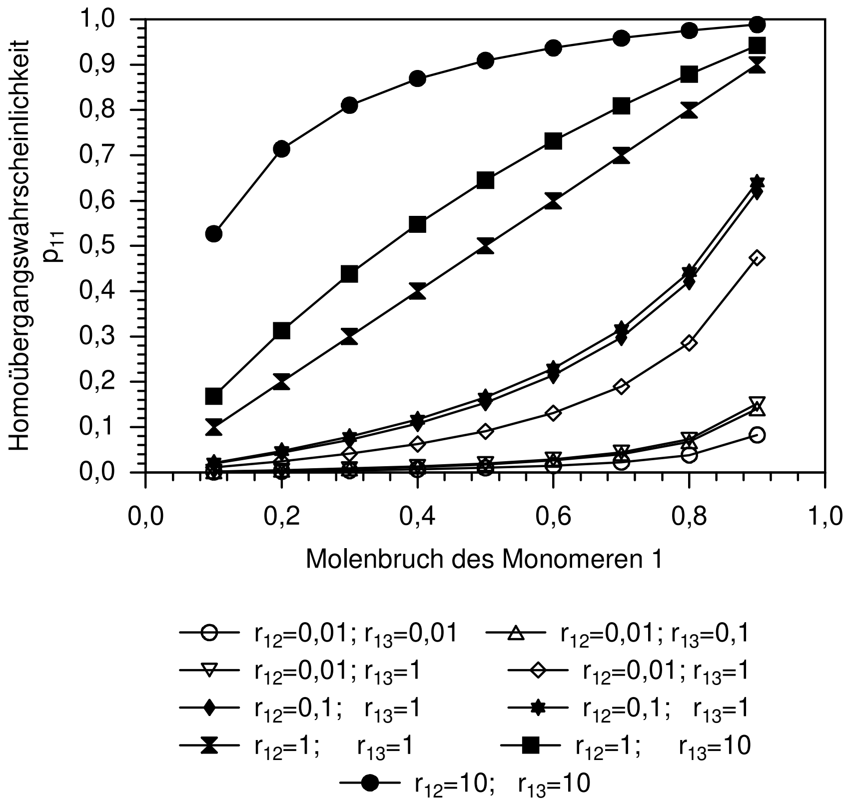

Abb. 4.3.4.2: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei verschiedenen Copolymerisationsparmetern. [M2] und [M3] sind identisch.
[M2] = (1-[M1])/2 bzw. [M3] = (1-[M1])/2 => [M2] = [M3]

Die Monomerkonzentrationen der Monomere M2 und M3 sind in dieser Auftragung identisch. Die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} beträgt z.B. 15,4% bei einem Monomerverhältnis von M1 von 50% und bei einem Monomerverhältnis von M2 bzw. M3 von je 25% mit den Copolymerisationsparametern r_{12} = 0,1 und r_{13} = 1. Bei sehr unterschiedlichen Copolymerisationsparametern bestimmt der kleinere der Werte zum größten Teil die Homoübergangswahrscheinlichkeit. Die größte Homoübergangswahrscheinlichkeit und damit die längsten Sequenzketten werden auch hier bei einem hohen Monomermolenbruch des Monomers M1 und bei möglichst hohen Copolymerisationsparametern erhalten.

Wieder ein anderes Diagramm erhält man, wenn die Monomermolenbrüche von M2 und M3 und die Copolymerisationsparameter nicht identisch sind. Dargestellt ist die Homoübergangswahrscheinlichkeit von M1 (p_{11}), wenn der Molenbruch von M2 zehnmal größer als der Molenbruch von M3 ist ([M2] = 10 · [M3]).

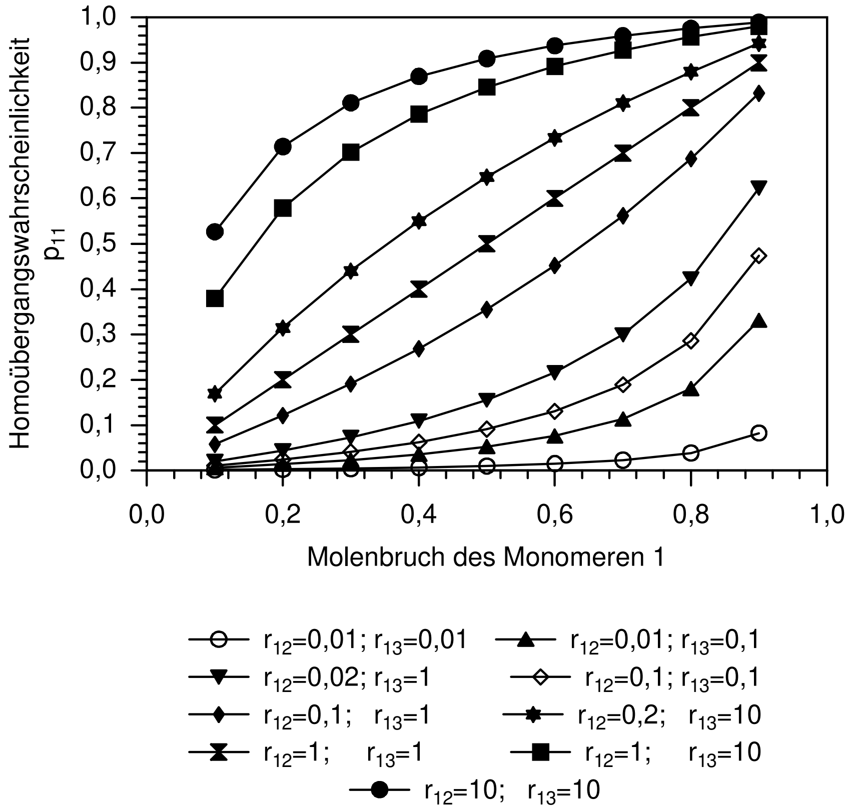

Abb. 4.3.4.3: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei nicht identischen Monomermolenbrüchen von M2 und M3 und nicht identischen Copolymerisationsparametern, wobei [M2] zehnmal so groß wie [M3] ist. Daraus ergeben sich die absoluten Molenbrüche zu:
[M2] = (1 - [M1]) · 10 / 11 bzw. [M3] = (1 - [M1]) / 11)

Bei steigenden Molenbruch des Monomers 1 erhöht sich wieder die Homoübergangswahrscheinlichkeit. Obwohl die Konzentration von M2 zehnmal so hoch ist wie die Konzentration von M3, hängt die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} nicht wesentlich stärker vom Copolymerisationsparameter r_{12} als vom Copolymerisationsparameter r_{13} ab. Dieser Effekt tritt besonders bei einem kleinen Copolymerisationsparameter r_{13} im Bezug auf den Copolymerisationsparameter r_{12} auf. Bei großen Copolymerisationsparametern ist die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} allerdings wesentlich stärker von dem Copolymerisationsparameter r_{12} abhängig als vom Copolymerisationsparameter r_{13}. So kann z.B. auch ein kleiner Anteil eines Monomers M3 in der Monomermischung, wenn dessen Copolymerisationsparameter wesentlich kleiner ist als der Copolymerisationsparameter des zweiten Monomers M2, die Homoübergangs-wahrscheinlichkeit p_{11} des ersten Monomers M1 deutlich reduzieren. Dies bedeutet, daß in einem ungünstigen Fall die Homoübergangswahrscheinlichkeit und damit die mittlere Sequenzlänge durch ein drittes Comonomer deutlich reduziert wird, obwohl der Anteil dieses Monomers in der Monomermischung nur sehr gering ist.

4.3.5 Häufigkeit von Sequenzen in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit

Aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit /22/ kann die Häufigkeit einer einzelnen Sequenz S_1 mit der Länge n berechnet werden. Hierbei sind keine weitere Angaben, wie z.B. die Monomerkonzentrationen in der Reaktionslösung oder die Copolymerisations-parameter nötig, da diese Parameter schon in der Homoübergangswahrscheinlichkeit enthalten sind.

$$S_{1n} = \mathrm{p}_{11}{}^{n-1} \cdot \left(1 - \mathrm{p}_{11}\right) \tag{8}$$

mit p_{11}

$$\mathrm{p}_{11} = \frac{[\mathrm{M1}]}{[\mathrm{M1}] + \frac{[\mathrm{M2}]}{\mathrm{r}_{12}} + \frac{[\mathrm{M3}]}{\mathrm{r}_{13}}} \tag{7}$$

Das folgende Diagramm gibt die Häufigkeit einer bestimmten Sequenz S_1 der Länge n in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit an:

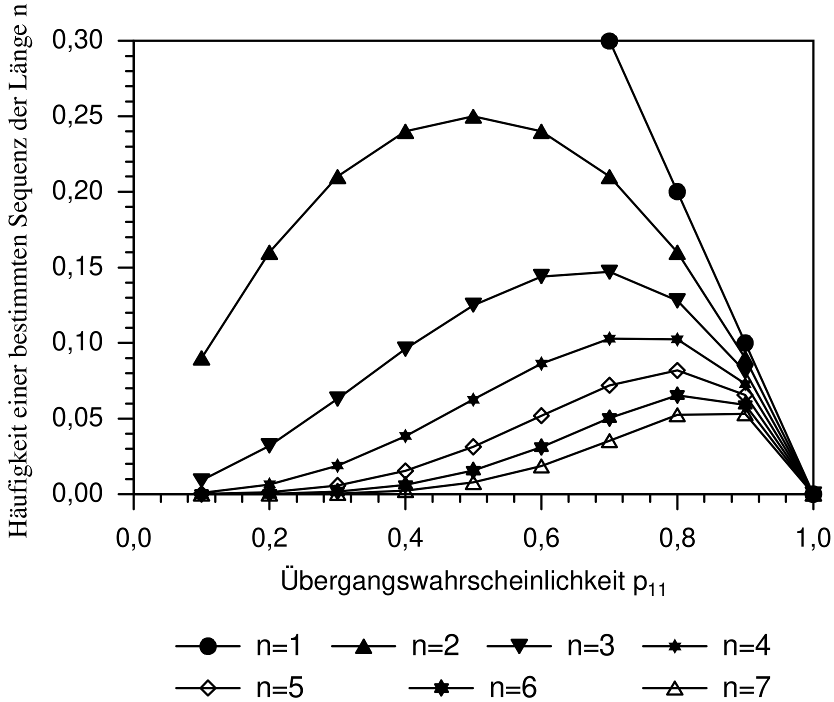

Abb. 4.3.5.1: Häufigkeit einer bestimmten Sequenz S_1 der Länge n in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11}

Man erkennt, daß längere Sequenzen >3, welche ja gefordert waren, nur bei sehr hohen Homoübergangswahrscheinlichkeiten ~ 0,8 auftreten. Kleinere Homoübergangswahrscheinlichkeiten etwa von 0,2 haben Sequenzlängen von 1 oder 2 zur Folge. Schon eine Sequenzlänge von 3, welche immer noch sehr kurz ist, tritt nur zu 3,2% auf und eine Sequenzlänge von 4 tritt bei dieser Übergangswahrscheinlichkeit nur mit einer Häufigkeit von 0,6% auf. Um möglichst lange Sequenzlängen zu erhalten, ist also eine möglichst hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit von mindestens 0,6 erforderlich.

Bei einem (als Sonderfall) binären Copolymer läßt sich die mittlere Sequenzlänge auch anhand des Produktes der Copolymerisationsparameter und anhand der Copolymerzusammensetzung berechnen.

4.3.6 Mittlere Sequenzlänge eines binären Copolymers in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung und vom Produkt $r_1 \cdot r_2$

Die mittlere Sequenzlänge $\overline{n}_1$ eines binären Copolymers /22/, welche definiert ist als

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}}, \tag{6}$$

kann aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} und der Copolymerzusammensetzung errechnet werden. Durch Einsetzen der nach der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung umgestellten Copolymerisationsgleichung (Gleichung 3)

$$F = \frac{f-1}{2r_1} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2r_1}\right)^2 + \frac{r_2}{r_1} \cdot f} \tag{9}$$

mit

$$r_1 \cdot F = \frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f} \tag{10}$$

in die Gleichung für die Homoübergangswahrscheinlichkeit eines binären Copolymers

$$p_{11} = \frac{r_1 \cdot F}{1 + r_1 \cdot F} \tag{11}$$

ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{1 - \left(\dfrac{\dfrac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\dfrac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}}{1 + \left(\dfrac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\dfrac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f} \right)} \right)}, \tag{12}$$

wobei $\overline{n}_1$ wieder die mittlere Sequenzlänge ist.

Es wird deutlich, daß die mittlere Sequenzlänge bei Betrachtung eines binären Copolymers nur von der Copolymerzusammensetzung f und vom Produkt der Copolymerisationsparameter abhängt. Die mittlere Sequenzlänge ist also unabhängig von den einzelnen Werten der Copolymerisationsparameter, wenn das Produkt der Copolymerisationsparameter konstant bleibt. Bei einer gegebenen Copolymerzusammensetzung von z.B. 25/75 bleibt also, wenn des Produkt der Copolymerisationsparameter z.B. $r_1 \cdot r_2 = 0{,}5$ ist, die mittlere Sequenzlänge gleich, unabhängig von den Werten der einzelnen Copolymerisationsparameter. Dies läßt sich damit erklären, daß eine Segmentkette nur auf Kosten der Copolymerzusammensetzung wachsen kann. Ist diese aber konstant, werden die Sequenzen nur noch vom Produkt dieser Parameter bestimmt. Durch eine ähnliche Umformung läßt sich zeigen, daß die Häufigkeitsverteilung der Sequenzen auch nur von der Copolymerzusammensetzung und dem Produkt der Copolymerisationsparameter abhängt. Die Häufigkeit einer Sequenz S_1 der Länge n ist gegeben durch:

$$S_{1n} = \mathrm{p}_{11}{}^{n-1} \cdot \left(1 - \mathrm{p}_{11}\right) \qquad \text{(8a)}$$

Nach Einsetzen der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11}

$$\mathrm{p}_{11} = \frac{\mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{F}}{1 + \mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{F}} \qquad \text{(11)}$$

mit F gleich

$$\mathrm{F} = \frac{\mathrm{f}-1}{2\mathrm{r}_1} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{f}-1}{2\mathrm{r}_1}\right)^2 + \frac{\mathrm{r}_2}{\mathrm{r}_1} \cdot \mathrm{f}} \qquad \text{(9)}$$

ergibt sich für die Häufigkeit einer Sequenz 1 der Länge n :

$$S_{1n} = \left(\frac{\frac{\mathrm{f}-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{f}-1}{2}\right)^2 + \mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{r}_2 \cdot \mathrm{f}}}{1 + \left(\frac{\mathrm{f}-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{f}-1}{2}\right)^2 + \mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{r}_2 \cdot \mathrm{f}}\right)} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \left(\frac{\frac{\mathrm{f}-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{f}-1}{2}\right)^2 + \mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{r}_2 \cdot \mathrm{f}}}{1 + \left(\frac{\mathrm{f}-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{f}-1}{2}\right)^2 + \mathrm{r}_1 \cdot \mathrm{r}_2 \cdot \mathrm{f}}\right)} \right) \right) \qquad \text{(13)}$$

Ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge erhält man, wenn man die mittlere Sequenzlänge gegen den Molenbruch des Monomers 1 im Copolymer bei unterschiedlichen Produkten der Copolymerisationsparameter ($r_1 \cdot r_2$ = 0,1; 1, 2,5; 5; 10 und 20) aufträgt.

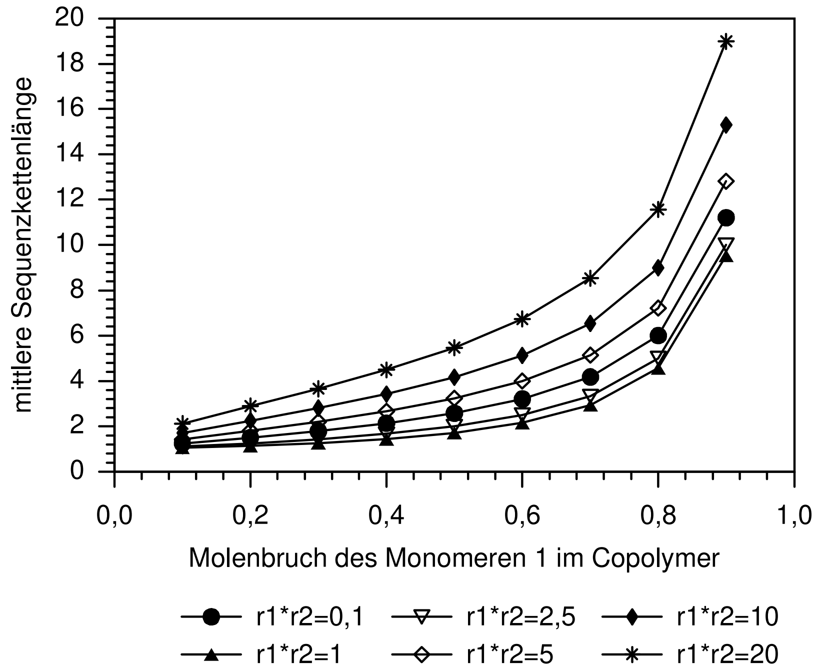

Abb. 4.3.6.1: Mittlere Sequenzlänge in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponente 1 im Copolymer bei unterschiedlichen Produkten von $r_1 \cdot r_2$

Bei steigendem Molenbruch der Komponente 1 im Copolymer steigt die mittlere Sequenzlänge dieser Komponente deutlich an. Demgegenüber ist die Abhängigkeit vom Produkt $r_1 \cdot r_2$ nicht so stark ausgeprägt, da dieser Term unter der Wurzel steht.

Anhand der in Tab. 4.2.2 angegebenen Copolymerisationsparameter läßt sich die Abhängigkeit der Sequenzlängenverteilung der drei Monomere HEMA, Styrol und n-BA im ternären Copolymer von der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung beschreiben.

4.3.7 Sequenzlängenverteilung des Copolymers in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung

Da sich die Sequenzlängen der einzelnen Monomere gegenseitig beeinflussen, ist eine Optimierung der Länge nur einer Sequenz nicht sinnvoll, wenn für zwei der drei Monomere möglichst lange Sequenzlängen erhalten werden sollen. Die Sequenzlängenverteilung des Systems HEMA, Styrol und n-BA ist nachfolgend bei verschiedenen Molenbrüchen der Monomere in der Reaktionslösung aufgetragen. Mit dem Programm "Copofor2.exe" lassen sich die bei differentiellem Umsatz erhaltenen Copolymere anhand der Monte-Carlo-Simulation illustrieren, und anhand der Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich die Länge der einzelnen Sequenzketten bestimmen. Die mittlere Sequenzlänge wird für eine Sequenz des Typs 1 folgendermaßen berechnet:

$$\overline{\mathrm{n}}_1 = \frac{1}{1-\mathrm{p}_{11}} \qquad (6)$$

Die Häufigkeitsverteilung der Sequenzketten wird wieder nach folgender Gleichung mit Hilfe der Homoübergangswahrscheinlichkeiten berechnet:

$$S_{1n} = \mathrm{p}_{11}{}^{n-1} \cdot \left(1-\mathrm{p}_{11}\right) \qquad (8)$$

Name Monomer 1 : **HEMA**

Name Monomer 2 : **Styrol**

Name Monomer 3 : **n-BA**

Die verwendeten Copolymerisationsparameter für dieses System sind nach Tab. 4.2.2:

-	$r_{12} = 0{,}640$	$r_{13} = 5{,}514$
$r_{21} = 0{,}480$	-	$r_{23} = 0{,}630$
$r_{31} = 0{,}168$	$r_{32} = 0{,}155$	-

Tab. 4.3.7.1: Copolymerisationsparameter für das System HEMA, Styrol und n-BA bei 60°C

4.3.7.1 Erste Berechnung

Zunächst werden einige Berechnungen der Sequenzlängenverteilung bei frei gewählten Monomerzusammensetzungen durchgeführt, um ein Gefühl für die Empfindlichkeit des Systems zu erhalten. Für die erste Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche in der Reaktionslösung verwendet worden. Der Anteil des Monomers M3 (n-BA) ist hier deutlich höher als der Anteil der beiden anderen Monomere.

	Name Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,25	*
Monomer M2	Styrol	0,25	+
Monomer M3	n-BA	0,50	o

Tab. 4.3.7.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die erste Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten können nun mit Hilfe des Programms Copofor2.exe oder der Gleichungen 4 bzw. 5 berechnet werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind:

$p_{11} = 0{,}3419$	$p_{21} = 0{,}3329$	$p_{31} = 0{,}4133$
$p_{12} = 0{,}5342$	$p_{22} = 0{,}1598$	$p_{32} = 0{,}4479$
$p_{13} = 0{,}1240$	$p_{23} = 0{,}5073$	$p_{33} = 0{,}1389$

Tab. 4.3.7.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der ersten Berechnung

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

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

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,358

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,372

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,270

Die hohe Kreuzübergangswahrscheinlichkeit (p_{23}) zeigt, daß eine Styrolsequenz bevorzugt von n-BA beendet wird, während eine n-BA-Sequenz in etwa gleichen Teilen von Styrol und HEMA abgeschlossen wird.

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei der ersten Berechnung sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}3419$	1,520
Styrol	$p_{22} = 0{,}1598$	1,190
n-BA	$p_{33} = 0{,}1389$	1,161

Tab. 4.3.7.1.3: Mittlere Sequenzlängen, erste Berechnung

Folgendes Diagramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sequenzlängen.

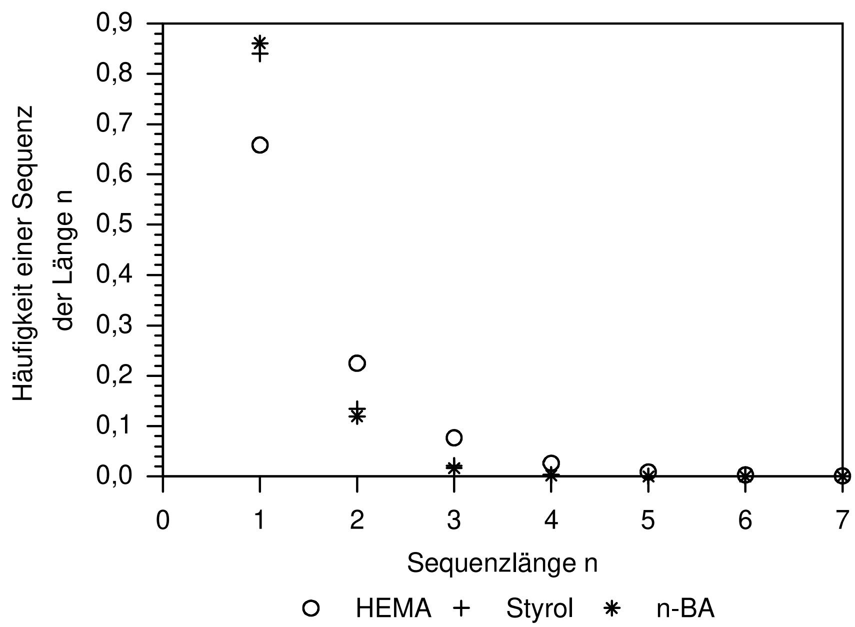

Abb. 4.3.7.1.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, erste. Berechnung

Bei einem Molenbruch von HEMA = 25%, Styrol = 25% und n-BA = 50% erhält man für Styrol und n-BA fast nur Sequenzen der Länge 1 (~85%). Schon eine binäre Sequenz tritt wesentlich seltener auf (10 - 15%). Längere Sequenzen mit z.B. einer Kettenlänge von 4 sind nur noch zu ~ 1% enthalten. Trotz des wesentlich höheren Anteils an n-BA werden für dieses Monomer keine längeren Sequenzen als für die anderen Monomere erhalten. Die Sequenzen von HEMA sind allerdings nur unwesentlich länger. Hier treten binäre Sequenzen mit einer Häufigkeit von 22,5% auf. Die Wahrscheinlichkeit längerer Sequenzen wird allerdings sehr schnell kleiner.

4.3.7.2 Zweite Berechnung

Bei der zweiten Berechnung ist der Anteil in der Reaktionslösung an Styrol wesentlich höher. Hier sind folgende Monomermolenbrüche verwendet worden:

	Name Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,25	*
Monomer M2	Styrol	0,50	+
Monomer M3	n-BA	0,25	o

Tab. 4.3.7.2.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die zweite Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen mit dem jetzt höheren Anteil an Styrol:

$p_{11} = 0{,}2322$	$p_{21} = 0{,}3674$	$p_{31} = 0{,}2998$
$p_{12} = 0{,}7257$	$p_{22} = 0{,}3527$	$p_{32} = 0{,}6499$
$p_{13} = 0{,}0421$	$p_{23} = 0{,}2799$	$p_{33} = 0{,}0504$

Tab. 4.3.7.2.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der zweiten Berechnung

Die Monte-Carlo-Simulation ergibt für diese Monomermolenbrüche mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten nun folgendes Ergebnis:

++o+*++++o**+o*+o*+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+o*+o*++o
o*+o+o+++++o*+*+*++o+*+oo+o*+*+++++++*+++*+o++*++*+o*+*+oo*+
+o++o+oo++o+*+*+o*+***+++*+*+**+++*+o**+++++*+o+**++o+o+*+++++
+*+o*++***+o++o**++o++o++*++*+*+o+++*++*+*+*+*+++**+o*++*+o+o+*+
o*+*o*+o+*+*+**+o++o*+o++*+o*++*o+*+o+o++o+o++**+o*+o***+o*+*++o
+++++o*++oo+*+o+o*+*+**+*+o+++*++*++o+**+o*+*+****+o+o++oo*+

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,314

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,519

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,167

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei der zweiten Berechnung sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,2322$	1,302
Styrol	$p_{22} = 0,3527$	1,545
n-BA	$p_{33} = 0,0504$	1,053

Tab. 4.3.7.2.3: Mittlere Sequenzlängen, zweite Berechnung

Folgendes Diagramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sequenzkettenlängen bei den jetzt verwendeten Molenbrüchen an.

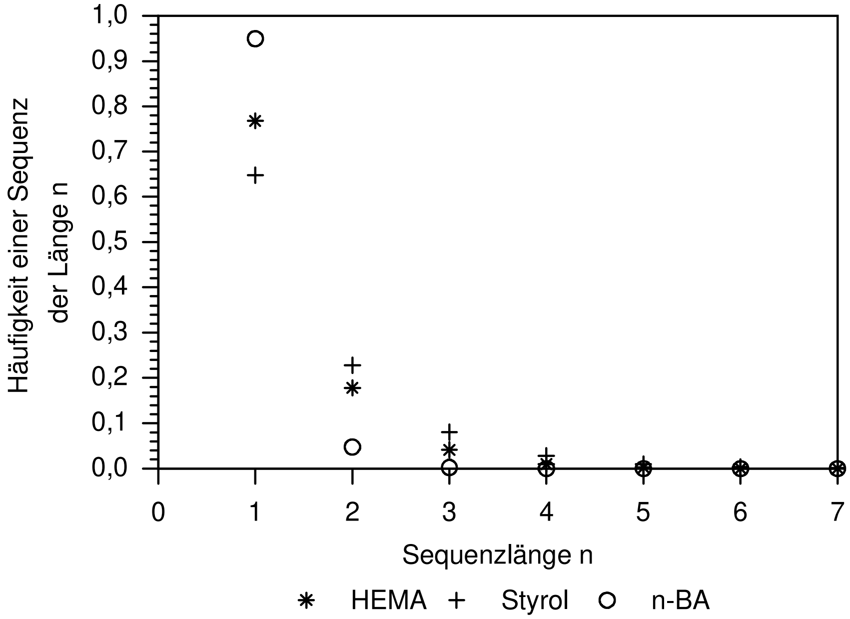

Abb. 4.3.7.2.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, zweite Berechnung

Bei dem nun höheren Molenbruch an Styrol erhält man, vergleichbar mit der vorherigen Abbildung nur relativ kurze Sequenzen. Die Erhöhung des Styrolanteils hat eine geringe Verlängerung dieser Sequenzen bewirkt. Allerdings hat die Erhöhung des Styrolanteils die Sequenzlängen von HEMA und vor allem von n-BA deutlich reduziert.

4.3.7.3 Dritte Berechnung

Bei der dritten Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche in der Monomerlösung verwendet worden. Der Anteil an HEMA ist jetzt wesentlich höher:

	Name Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,50	*
Monomer M2	Styrol	0,25	+
Monomer M3	n-BA	0,25	o

Tab. 4.3.7.3.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die dritte Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

$p_{11} = 0{,}5342$	$p_{21} = 0{,}6169$	$p_{31} = 0{,}6150$
$p_{12} = 0{,}4174$	$p_{22} = 0{,}1481$	$p_{32} = 0{,}3333$
$p_{13} = 0{,}0484$	$p_{23} = 0{,}2350$	$p_{33} = 0{,}0517$

Tab. 4.3.7.3.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der dritten Berechnung

Mit den so berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt die Monte-Carlo-Simulation für diese Monomermolenbrüche folgendes Ergebnis:

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

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,570

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,322

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,109

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei der dritten Berechnung sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}5342$	2,147
Styrol	$p_{22} = 0{,}1481$	1,174
n-BA	$p_{33} = 0{,}0517$	1,055

Tab. 4.3.7.3.3: Mittlere Sequenzlängen, dritte Berechnung

Die Häufigkeitsverteilung der Sequenzlängen bei den jetzigen Monomerverhältnissen zeigt folgendes Diagramm:

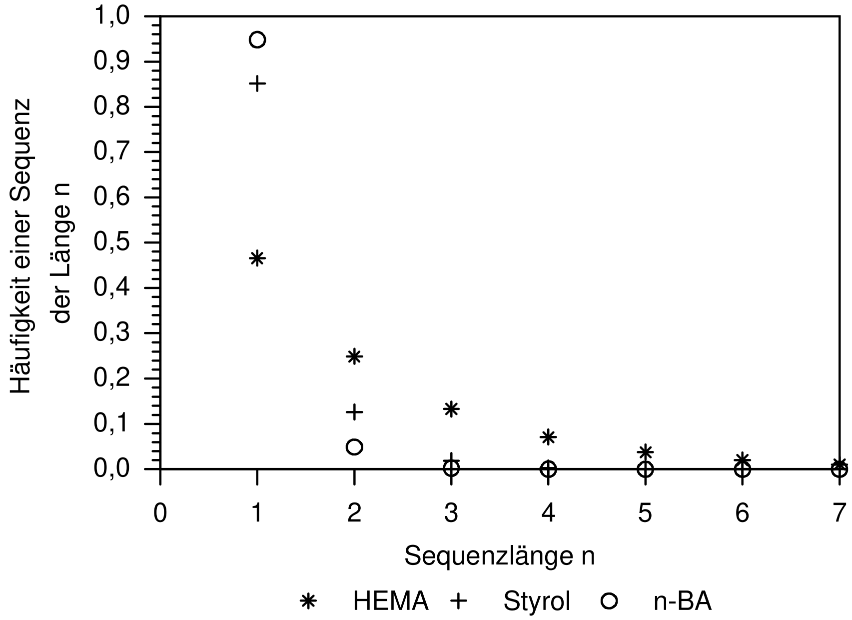

Abb. 4.3.7.3.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, dritte Berechnung

Durch den wesentlich höheren Molenbruch an HEMA wird die mittlere Sequenzlänge dieses Monomers deutlich verlängert. Dadurch werden aber die mittleren Sequenzlängen der anderen beiden Monomere noch weiter verkürzt. Trotz der gleichen Monomerkonzentration von Styrol und n-BA ist die mittlere Sequenzlänge von n-BA deutlich kürzer als die mittlere Sequenzlänge von Styrol. Dies ist auf die geringere Homoübergangswahrscheinlichkeit bzw. auf die Copolymerisationsparameter zurückzuführen.

4.3.7.4 Berechnung des zu synthetisierenden Copolymers

Schließlich wurde eine Berechnung der Sequenzlängenverteilung bei einer Monomermischung durchgeführt, in welcher das gewünschte Copolymer entstehen sollte. Bei dieser Berechnung sind folgende Molenbrüche in der Monomerlösung verwendet worden:

	Name Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,20	*
Monomer M2	Styrol	0,40	+
Monomer M3	n-BA	0,40	o

Tab. 4.3.7.4.1: Molenbrüche und verwendete Symbole

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

p_{11} = 0,22283	p_{21} = 0,28704	p_{31} = 0,28541
p_{12} = 0,69635	p_{22} = 0,27556	p_{32} = 0,61869
p_{13} = 0,08082	p_{23} = 0,43740	p_{33} = 0,09590

Tab. 4.3.7.4.2: Übergangswahrscheinlichkeiten im der Monomermischung,
Zielcopolymer

Die Monte-Carlo-Simulation ergibt für diese Monomermolenbrüche mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten 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+*+*+*+*+o++*+o*++*+o+o++o+++o+*
o+o+o*++*+oo+o*+o+o+oo*+o+o+++o+o++o+o++**+o*+o***+o*++o+o+o+++o
oo***+o+o+++o+o*++o**+*+o+o+*+o+o+o+**+o*+*++***+o+o+ooo*+oo++++
o+o+*+o+o+**+o+*+*++*o+o+o+*+*+o*****+++o+*+o*+o+oo*+*+o+*+++o**
+o*+*++*o+o+o*+o*+oo+o+o+*+o+*+*+**++*o++o+o++o+*+*+**+o+o+o+*+o
o++*o****+o+o+o+o+*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 Monomers M1 im Copolymer: 0,269

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,476

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,254

In diesem Fall schließen sich die Sequenzen von Styrol bzw. von n-BA bevorzugt gegenseitig ab. Die mittleren Sequenzlängen der Monomere sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}2228$	1,287
Styrol	$p_{22} = 0{,}2756$	1,380
n-BA	$p_{33} = 0{,}0959$	1,106

Tab. 4.3.7.4.3: Mittlere Sequenzlängen im Zielcopolymer

Folgendes Diagramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sequenzkettenlängen bei den jetzt verwendeten Molenbrüchen an.

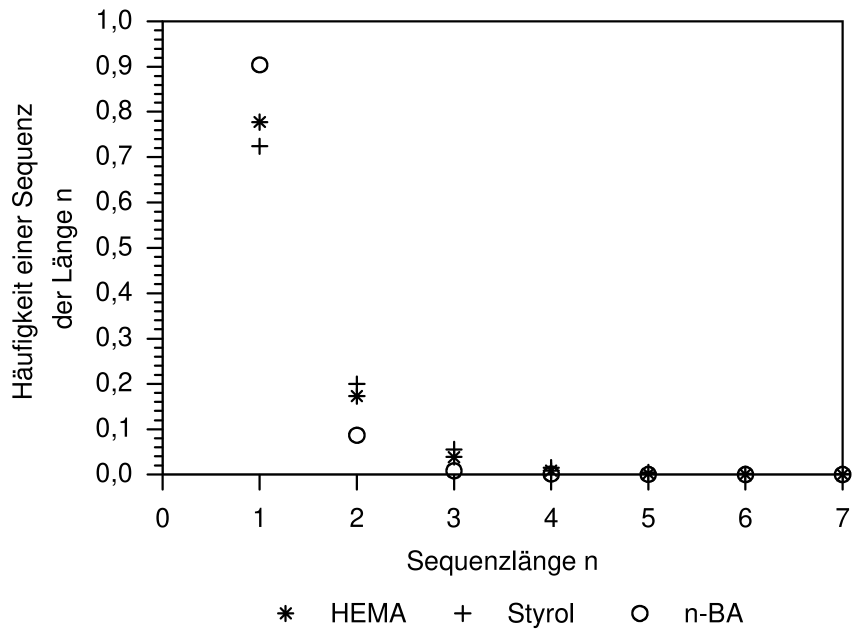

Abb. 4.3.7.4.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA

Es werden nur sehr kurze Sequenzlängen der Monomere für das zu synthetisierende Copolymer erhalten. Besonders der gegenseitige Abbruch der Sequenzen von Styrol und n-BA wirkt sich für die Sequenzlängen negativ aus.

4.3.8 Zusammenfassung der Berechnungen der Sequenzlängenverteilungen des Zielcopolymers

Die Simulationen nach Monte-Carlo weichen nur wenig von den mit der Markov-Kette berechneten Werten ab. Die Abweichungen sind zum größten Teil auf die geringe Kettenlänge und die geringe Anzahl von Ketten zurückzuführen. Der Fehler, welcher durch die Monte-Carlo-Methode prinzipiell auftritt (wenn die Zufallszahl gleich der Übergangswahrscheinlichkeit ist), wurde durch die Multiplikation mit dem Faktor 10000 erheblich minimiert. Die Kettenausschnitte zeigen, daß bei einem hohen Anteil eines Monomers, dessen mittlere Sequenzlänge ansteigt. Dies wird auch durch den Zahlenwert der Homoübergangswahrscheinlichkeit (p_{11}, p_{22} und p_{33}) deutlich. Das geforderte Zielcopolymer entsteht bei einem Molenbruch von 20% HEMA; 40% Styrol und 40% n-BA. Eine genauere Betrachtung ergibt hierbei, daß eine Styrolsequenz zu 60% von dem Monomer n-BA und eine n-BA-Sequenz sogar zu 68% von dem Monomer Styrol, bezogen auf den Abbruch der einzelnen Sequenzen, abgeschlossen wird. Der Anteil der Beendigung einer Sequenz durch das Monomer HEMA ist kleiner und beträgt für eine Styrolsequenz 40% und für eine n-BA-Sequenz 32%. Die geringe mittlere Sequenzlänge drückt sich vor allem in den geringen Homoübergangswahrscheinlichkeiten aus (für n-BA 9,6% und für Styrol 27%). Es werden daher vor allem nur sehr kurze Sequenzen von n-BA erhalten. Um längere Sequenzen von n-BA zu erhalten, muß der Anteil von Styrol, und in geringerem Maße auch der von HEMA, erniedrigt werden. Dies hat aber zur Folge, daß die Sequenzlänge von Styrol stark abnimmt. Eine Erniedrigung des HEMA-Anteils in der Monomermischung und damit eine Erhöhung des Styrol- und n-BA-Anteils wirkt sich vor allem auf eine Verlängerung der Styrolsequenzen aus. Somit müssen, um möglichst lange Sequenzen von Styrol und n-BA zu erhalten, der Molenbruch an HEMA und teilweise auch der von Styrol (um die Sequenzen von n-BA zu verlängern) verringert werden. Dies bedeutet eine starke Erhöhung des Anteils an n-BA in der Monomermischung und damit auch im Zielcopolymer. Diese starken Änderungen an den Monomerverhältnissen sind aber nicht möglich, da sonst nicht das gewünschte Copolymer mit der geforderten Zusammensetzung entsteht. Lange Sequenzen von n-BA und Styrol werden also bei der im ternären Copolymer geforderten Zusammensetzung nicht erhalten, da, bedingt durch die Copolymerisationsparameter, die Styrol- und n-BA-Sequenzen sich gegenseitig ausschließen und ein fast "alternierendes" Copolymer ergeben.

Da die Copolymerisationsparameter, welche einen entscheidenen Einfluß auf die durchschnittliche Sequenzlänge haben, leicht temperaturabhängig sind, wird versucht, durch die Auswahl der Reaktionsführung bzw. der Reaktionstemperatur die Copolymerisation in die gewünschte Richtung zu lenken.