5 Möglichkeiten zur Verlängerung der Sequenzlängen

5.1 Auswahl des Reaktors und der Polymerisationstemperatur

Um eine möglichst enge Molmassenverteilung und somit einen kleinen Dispersionsindex zu erhalten, muß eine kontinuierliche Fahrweise gewählt werden, da sich bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise die Monomerkonzentrationen im Laufe des Betriebes ändern. Dies hätte eine breite Molmassenverteilung zur Folge. Ein Rohrreaktor scheidet aus den gleichen Gründen aus. Der kontinuierliche Rührkessel erfüllt die Bedingung einer konstanten Monomerkonzentration. Dieser Reaktortyp hat aber den Nachteil, daß bedingt durch die geringen Monomerkonzentrationen im Reaktor bei sehr hohen Monomerumsätzen, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein wird. Ein nachgeschaltetes Rohr könnte den Umsatz der Monomere vervollständigen, ohne den Dispersionsindex zu stark ansteigen zu lassen. In diesem Fall könnte man die Polymerisation auch als "Dead-end“ fahren. In diesem Fall wird der Initiator im nachfolgenden Rohrreaktor vollständig verbraucht, wobei das entstehende Copolymer frei von Initiatorresten wäre.

5.2 Temperaturverhalten der Copolymerisationsparameter

Da es sich bei den Copolymerisationsparametern um die Quotienten der einzelnen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten handelt, sind diese nicht besonders temperaturabhängig. Die scheinbaren Aktivierungsenergien der Copolymerisationsparameter betragen, da es sich hierbei um die Differenz der Aktivierungsenergien der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten handelt, nur einige wenige kJ (z. B. Styrol - n-BA: 3 - 6 $kJ \cdot mol^{-1}$ /10/). Es kann auch vorkommen, daß die scheinbaren Aktivierungsenergien negativ sind, so daß sich die Copolymerisationsparameter bei höheren Temperaturen verringern. Die optimale Reaktionstemperatur wird durch das Temperaturverhalten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Eine hohe Reaktionstemperatur hat im allgemeinen kürzere Polymerketten zur Folge, weil die Abbruchgeschwindigkeitskonstante stärker temperaturabhängig ist als die zugehörige Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Durch den thermischen Start der Polymerketten (Styrol, HEMA) kann bei hohen Temperaturen (~180°C) ferner Initiator eingespart werden. Die durch einen hohen Umsatz erzielte geringe Monomerkonzentration im kontinuierlichen Rührkessel hat damit eine geringe Wachstumsreaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Da die Abbruchgeschwindigkeit aber unabhängig von der Monomerkonzentration ist, kommt es dadurch zusätzlich zu der gewünschten Verkürzung der Polymerketten. Eine höhere Temperatur wirkt sich außerdem günstig auf möglichst lange Sequenzen bei den untersuchten Verbindungen z.B. Styrol - n-BA aus /10/. Aus diesen Gründen wird 180°C als Reaktionstemperatur gewählt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Reaktionstemperatur von 180°C eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute, ein niedriges Molekulargewicht und längere Sequenzen zur Folge hat. Durch die geringe Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter werden allerdings auch bei 180°C keine wesentlich längeren Sequenzen erhalten. Als verbleibende Möglichkeit, die Sequenzen zu verlängern, bietet sich eine Aufspaltung des ternären Copolymers in zwei verschiedene Copolymere an. In beiden Copolymeren soll jeweils ein Monomer (Vermittler) enthalten sein, welches so die Verträglichkeit der beiden Copolymere ermöglichen soll.

5.3 Möglichkeit zur Verlängerung der Sequenzlängen durch Aufspaltung des Copolymers in zwei verschiedene binäre Copolymere

Um möglichst lange Sequenzen im Copolymer zu erhalten, wird das ursprüngliche ternäre Copolymer in zwei binäre Copolymere aufgespalten. Da der Anteil an Acrylsäure sehr gering ist, wird dieser bei der Berechnung der Copolymere nicht berücksichtigt. Die beiden so erhaltenen Copolymere sollen ineinander löslich sein, um bei der anschließenden Vernetzung einen klaren Lack zu ergeben. Das in beiden Copolymeren erhaltene Monomer (Vermittler) soll die Löslichkeit der beiden Copolymere ineinander bewirken. Theoretisch ergeben sich drei verschiedene Kombinationen mit jeweils einem unterschiedlichen Vermittler. Die Konzentration an Vermittler muß so gewählt werden, daß die Zusammensetzung der Copolymermischung jeweils den gewünschten Anteil an Vermittler hat. Dies ist bei HEMA bzw. n-BA als Vermittler bei ~ 30 Mol-% und bei Styrol als Vermittler bei ~50 Mol-% gegeben. Die verschiedenen Möglichkeiten sind:

1. Möglichkeit	Vermittler ist:	Copolymer 1	Copolymer 2
Styrol als Vermittler	unpolar	Styrol - HEMA	Styrol - n-BA
2. Möglichkeit	polar		
n-BA als Vermittler		n-BA - Styrol	n-BA - HEMA
3. Möglichkeit	polar (Wasserstoffbrücken-bindungen)		
HEMA als Vermittler		HEMA- Styrol	HEMA- n-BA

Tab. 5.3.1: Möglichkeiten zur Aufspaltung des ternären Copolymers in zwei einzelne binäre Copolymere, wobei ein in beiden Copolymeren erhaltenes Monomer als Lösungsvermittler dient.

Um die Löslichkeit der beiden binären Copolymere ineinander weiter zu erhöhen, kann zusätzlich zu den beiden Hauptkomponenten des Copolymers ein kleiner Anteil (X) des jeweils dritten Monomers hinzugegeben werden, so daß 2 ternäre Copolymere entstehen. Dadurch werden dann allerdings die bei der Copolymerisation erhaltenen Sequenzlängen der beiden Hauptkomponenten verkürzt. Eine Verkürzung der mittleren Sequenzlängen durch das dritte Monomer kann man sich so vorstellen, daß sich das dritte Monomer als "Verunreinigung" in die Sequenzen der anderen Monomere einschiebt. Die Zusammensetzung der betrachteten Copolymere läßt sich durch eine Variable X beschreiben. Dabei ist die Variable X jeweils der dritte Bestandteil des Copolymers. Bei einem festgelegten Anteil an Vermittler (V) kann die Zusammensetzung des Copolymers wie folgt berechnet werden:

$$Y = 100 - (V + X) \qquad (14)$$

Y ist dabei der Anteil des zweiten Hauptbestandteils (neben dem Vermittler) des Copolymers. V ist der Anteil an Vermittler und X der in einer möglichst kleinen Menge zugegebene Bestandteil der jeweiligen dritten Komponente. Der Anteil der dritten Komponente (X) kann bei der ersten Möglichkeit (Styrol als Vermittler) von 0 Mol-% bis 25 Mol-% bzw. bei der zweiten (n-BA als Vermittler) und dritten Möglichkeit (HEMA als Vermittler) jeweils von 0 Mol-% bis 35 Mol-% variiert werden, wobei bei X = 0 (keine

Zugabe der jeweiligen dritten Komponente) die längsten Sequenzen erhalten werden, und bei X = 0,25 bzw. bei X = 0,35 die beste Löslichkeit erzielt wird, da sich dann die beiden Copolymere nicht mehr unterscheiden. Die Variable X gibt bei der ersten Möglichkeit im ersten Copolymer den n-BA - Anteil und im zweiten Copolymer den HEMA - Anteil im Copolymer an.

1. Copolymer		V	Y	X
Styrol als Lösungsvermittler	Styrol - HEMA- n-BA	Anteil an Styrol	Anteil an HEMA	Anteil an n-BA
		0,50	1- (0,50 + X)	X
2. Copolymer:		V	Y	X
Styrol als Lösungsvermittler	Styrol - n-BA - HEMA	Anteil an Styrol	Anteil an n-BA	Anteil an HEMA
		0,50	1- (0,50 + X)	X

Tab. 5.3.2: Zusammensetzung der aufgespaltenen Copolymere mit Styrol als Vermittler

Bei der zweiten Möglichkeit gibt die Variable X im ersten Copolymer den Anteil des Monomers HEMA und im zweiten Copolymer den Anteil des Monomers Styrol an.

1. Copolymer		V	Y	X
n-BA als Lösungsvermittler	n-BA - Styrol - HEMA	Anteil an n-BA	Anteil an Styrol	Anteil an HEMA
		0,30	1- (0,30 + X)	X
2. Copolymer:		V	Y	X
n-BA als Lösungsvermittler	n-BA - HEMA - Styrol	Anteil an n-BA	Anteil an HEMA	Anteil an Styrol
		0,30	1- (0,30 + X)	X

Tab. 5.3.3: Zusammensetzung der aufgespaltenen Copolymere mit n-BA als Vermittler

Bei der dritten Möglichkeit gibt die Variable X im ersten Copolymer den Anteil des Monomers n-BA und im zweiten Copolymer den Anteil des Monomers Styrol an.

1. Copolymer		V	Y	X
HEMA als Lösungsvermittler	HEMA- Styrol-n-BA	Anteil an HEMA	Anteil an Styrol	Anteil an n-BA
		0,30	1-(0,30 + X)	X
2. Copolymer:		V	Y	X
HEMA als Lösungsvermittler	HEMA- n-BA-Styrol	Anteil an HEMA	Anteil an n-BA	Anteil an Styrol
		0,30	1-(0,30 + X)	X

Tab. 5.3.4: Zusammensetzung der aufgespaltenen Copolymere mit HEMA als Vermittler

Am sinnvollsten erscheint die dritte Möglichkeit, da durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxygruppe des HEMAs (10 kJ/mol) besonders starke Wechselwirkungen auftreten, welche die Löslichkeit der jeweiligen Copolymere ineinander erhöhen. Zusätzlich werden die Sequenzen der einzelnen Monomere durch die höheren Copolymerisationsparameter länger als bei den anderen Möglichkeiten. Ein weiterer Vorteil ist, daß man den Anteil an n-BA (weich) und Styrol (hart) je nach den erforderlichen Gegebenheiten einfach durch Veränderung des Mischungsverhältnisses der voneinander getrennten Copolymere variieren kann, ohne daß der für die Vernetzung wichtige Anteil an HEMA verändert wird. Bei der anschließenden Vermischung beider Copolymere enthalten diese dann den gleichen Anteil an Hydroxygruppen, welches später für eine Vernetzung der Copolymere von Vorteil ist. Man erhält so einen vollständig vernetzbaren klaren Lack, in dem das Verhältnis der weichen und harten Bestandteile je nach Verwendungszweck variiert werden kann. Da die Löslichkeit der jeweiligen Copolymere durch die stark polare Hydroxygruppe des Monomers HEMA erhöht wird, sollte die HEMA-Konzentration der beiden Copolymere besonders hoch sein. Dies bedingt aber eine Reduzierung der jeweils anderen Sequenzlängen. Eine möglichst hohe mittlere Sequenzlänge ist damit gegenläufig zu einer möglichst hohen Verträglichkeit der Copolymere. Durch die Forderung einer bestimmten Hydroxyzahl im Copolymer ist eine HEMA-Konzentration von 26 - 30 Mol-% vorgegeben. Durch Erniedrigung des HEMA-Anteils von 30 auf 26 Mol-% wird eine Verlängerung der Sequenzketten auf Kosten der gegenseitigen Löslichkeit der binären Copolymere bewirkt.