6 Untersuchungen der gegenseitigen Löslichkeit der durch die Trennung des ursprünglichen ternären Copolymere entstandenen Copolymere

6.1 Bestimmung der Löslichkeitsparameter von HEMA

Nach der Theorie von Flory und Huggins /23/ kann über die Hildebrand`schen Löslichkeitsparameter (δ-Werte) die gegenseitige Löslichkeit der Copolymere bestimmt werden. Dazu müssen allerdings die Hildebrand`schen Löslichkeitsparameter (δ-Werte) der Homopolymere bekannt sein. Während die δ-Werte von Styrol und n-BA /1/ tabelliert sind, kann der δ-Wert von HEMA nur abgeschätzt werden. Der Hildebrand`sche Löslichkeitsparameter δ entspricht zahlenmäßig der Wurzel des Quotienten aus der Kohäsionsenergiedichte bzw. der Verdampfungsenergie der betrachteten Substanz durch deren Molvolumen /23/.

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V}\right)^{0,5} \qquad (15)$$

Die einfachste Methode, den Löslichkeitsparameter eines Polymers zu bestimmen, ist die Suche nach dem besten Lösungsmittel, dessen bekannter Löslichkeitsparameter dann mit dem des Polymers gleichgesetzt wird. Das beste Lösungsmittel für Poly-HEMA ist Ethanol. Daraus ergibt sich für das Polymer als Löslichkeitsparameter (δ-Wert) 26,0 $(J \cdot mL)^{0,5}$, welcher bereits eine gute Abschätzung ist. Verschiedene andere Methoden zur Bestimmung der δ-Werte von Polymeren basieren auf Inkrementenverfahren, welche auf der Additivität der Kohäsionsenergiedichten der Molekülfragmente beruhen.

6.2 Inkrementenverfahren nach Fedors zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter

Die Hildebrand`schen Löslichkeitsparameter lassen sich über die Kohäsionsenergien berechnen. Eine direkte Bestimmung der Kohäsionsenergien scheidet bei Polymeren durch deren zu hohen Siedepunkt aus. Nach Fedors /23/ setzt sich die Kohäsionsenergie einer Verbindung additiv aus den verschiedenen Kohäsionsenergien der einzelnen Molekülfragmente zusammen. Die Kohäsionsenergie für HEMA berechnet sich dann:

$$E_{coh} = \sum E_{Molekülfragmente} \qquad (16)$$

E_{coh}=	1 * CH_3	= 1 · 4710 +
	3 * CH_2	= 3 · 4940 +
	1 * C	= 1 · 1470 +
	1 * OH	= 1 · 29800 +
	1 * COO	= 1 · 18000
		= 68800 J ·mol^{-1}

Für die Berechnung des Hildebrand`schen Löslichkeitsparameters fehlt noch das hydrodynamische Volumen, welches auch durch Inkrementenberechnung ermittelt werden kann. Nach Fedors berechnet sich dann das hydrodynamische Volumen nach:

$$V = \sum V_i \qquad (17)$$

V =	1 * CH_3	= 1 · 33,5 +
	3 * CH_2	= 3 · 16,1 +
	1 * C	= 1 · (-19,2) +
	1 * OH	= 1 · 10 +
	1 * COO	= 1 · 18
		= 90,6 mL ·mol^{-1}

Daraus kann schon ein relativ genauer Schätzwert des δ-Parameter ermittelt werden.

$$\delta = (E_{coh} / V)^{0,5}$$

$$\delta = (68800 / 90,6)^{0,5}$$

$$\delta = 27,56\ (J \cdot mL)^{0,5}$$

Somit erhält man für die einzelnen Homopolymere folgende Löslichkeitsparameter und hydrodynamische Volumina:

HEMA	$\delta = 27{,}6\ (\mathrm{J/mL})^{0{,}5}$	V = 90,6 mL
n-BA	$\delta = 17{,}8\ (\mathrm{J/mL})^{0{,}5}$	V =119,5 mL
Styrol	$\delta = 18{,}6\ (\mathrm{J/mL})^{0{,}5}$	V = 98,0 mL

6.3 Bestimmung der Löslichkeitsparameter der Copolymere

Die Bestimmung der δ-Werte der Copolymere erfolgt dann, wenn angenommen werden kann, daß sich auch die Löslichkeitsparameter additiv nach ihrem Anteil im Copolymer verhalten. Dabei werden die δ-Werte der jeweiligen Monomere (i=1 HEMA; i=2 n-BA und i=3 Styrol) mit dem Anteil im Copolymer multipliziert und anschließend addiert. Die Bestimmung der Molvolumina der Copolymere erfolgt analog.

$$\delta = \sum_{i=1}^{i=3} n_i \cdot \delta_i \quad \text{und} \quad \mathrm{V_m} = \sum_{i=1}^{i=3} n_i \cdot \mathrm{V_i} \qquad (18, 19)$$

Die Löslichkeit der Polymere kann jetzt nach Hildebrand /23/ wie folgt abgeschätzt werden:

$$\chi_{12} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \mathrm{V_m}}{\mathrm{RT}} \qquad (20)$$

wobei χ_{12} der Flory-Huggins`sche Wechselwirkungsparameter ist.

Löslichkeit tritt ein, wenn χ_{12} möglichst kleiner als 0,01 ist. Bei der ersten Möglichkeit mit Styrol als Vermittler der beiden Copolymere ergeben sich folgende χ_{12}-Parameter:

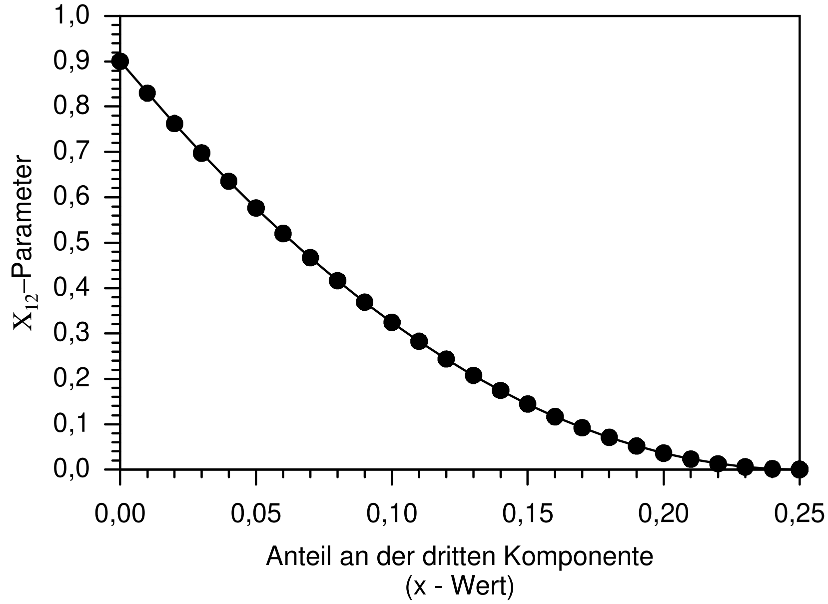

Abb. 6.3.1: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymere mit Styrol als Vermittler. Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer n-BA und im zweitem Copolymer HEMA (siehe Tab. 5.3.2).

Mit Styrol als Vermittler tritt die Löslichkeit bei einem χ_{12}-Parameter von < 0,01 erst bei X = 0,23 ein. Da sich die beiden Copolymere bei der Zusammensetzung von X = 0,23 fast nicht unterscheiden, ist eine Auftrennung des ursprünglichen Copolymers in zwei mischbare Copolymere zur Verlängerung der Sequenzen nicht sinnvoll. Die δ-Werte betragen für diesen Fall für das Copolymer mit HEMA im Überschuß 20,711 bzw. für das Copolymer mit n-BA im Überschuß 20,339. Das Molvolumen in dieser Mischung beträgt 101,5 mL $\cdot$ mol^{-1}.

Bei der zweiten Möglichkeit mit n-BA als Vermittler ergeben sich dann folgende χ_{12}-Parameter:

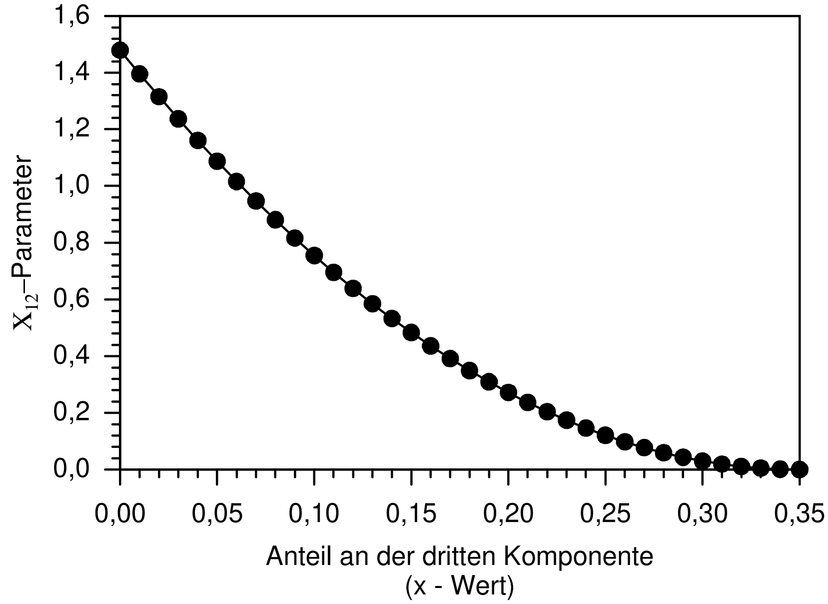

Abb. 6.3.2: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymere mit n-BA als Vermittler Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer HEMA und im zweitem Copolymer Styrol (siehe Tab. 5.3.3).

Mit n-BA als Vermittler tritt die Löslichkeit, wie schon bei dem System mit Styrol als Vermittler, erst sehr spät ein. Dies geschieht bei einem Anteil der dritten Komponente mit 33 Mol-% (X = 0,33). Auch hier unterscheiden sich die beiden Copolymere nicht wesentlich in ihrer Zusammensetzung, so daß eine gewünschte Sequenzverlängerung nicht auftritt. Die δ-Werte sind in diesem Fall für das Copolymer mit HEMA im Überschuß 21,51 bzw. für das Copolymer mit n-BA im Überschuß 21,17. Das Molvolumen beträgt in der dieser Mischung 101,9 mL $\cdot$ mol^{-1}.

Bei der dritten Möglichkeit mit HEMA als Vermittler ergeben sich dann folgende χ_{12}-Parameter:

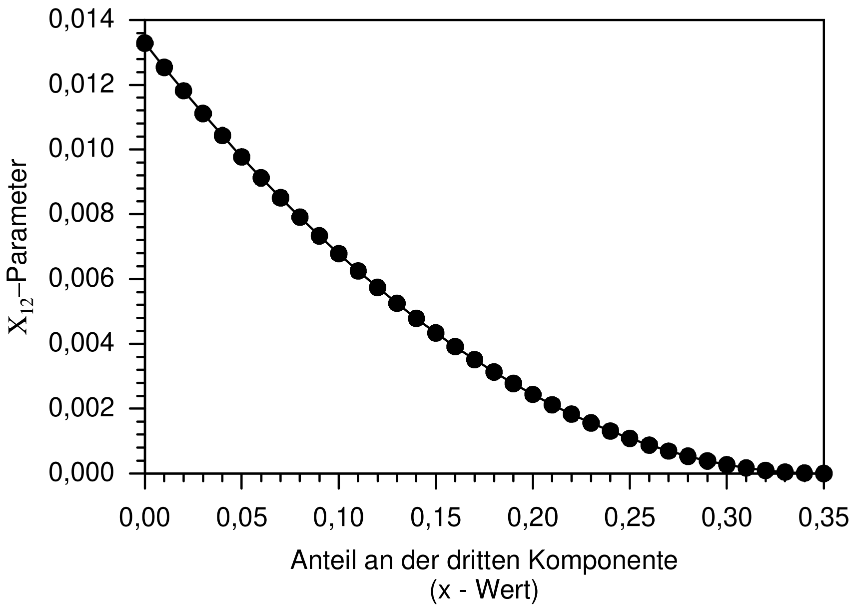

Abb. 6.3.3: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymere mit HEMA als Vermittler Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer n-BA und im zweitem Copolymer Styrol (siehe Tab. 5.3.4).

Mit HEMA als Vermittler ergibt sich, wie zu erwarten war, ein anderes Bild. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen tritt hier schon bei X = 0,05 Löslichkeit auf. Bei diesem kleinen Anteil der dritten Komponente unterscheidet sich die Zusammensetzung der Copolymere sehr stark. Es können somit durch die Aufteilung des ursprünglichen ternären Copolymers in zwei einzelne ternäre Copolymere mit HEMA als Lösungsvermittler deutlich längere Sequenzen erhalten werden. Die δ-Werte sind in diesem Fall für das Copolymer mit Styrol im Überschuß 21,11 bzw. für das Copolymer mit n-BA im Überschuß 20,63. Das Molvolumen der Mischung beträgt 103,3 mL $\cdot$ mol^{-1}. Mit Hilfe der bei HEMA durch das Inkrementenverfahren berechneten δ-Werte und den dadurch berechneten χ_{12}-Werten, sollte eine vollständige Löslichkeit der beiden Copolymere mit HEMA als Vermittler bei den erforderten niedrigen Molmassen bei X > 0,05 eintreten. Mit Styrol bzw. mit n-BA als Vermittler ist keine Löslichkeit, außer bei *fast* identischen Copolymeren, zu erzielen. Dies hat aber zur Folge, daß durch die Aufspaltung des Copolymers in zwei unterschiedliche Copolymere keine entscheidende Verlängerung der Sequenzketten erfolgt, da sich Styrol- und n-BA-Sequenzen bevorzugt gegenseitig abbrechen. Somit ergibt sich, daß nur die dritte Möglichkeit eine sinnvolle Lösung bietet. Ein kleiner Anteil von ~ 5 - 10 Mol-% an dem jeweiligen dritten Monomer erhöht dabei die Löslichkeit, ohne die mittlere Sequenzlänge zu stark herabzusetzen. Die Acrylsäure mit ihrem geringen Anteil von ~ 2% wird zu gleichen Teilen zu den jeweiligen Monomermischungen zugegeben, so daß sowohl dieser Anteil, als auch der Anteil an HEMA, unabhängig vom Mischungsverhältnis der beiden Copolymere bleibt. Es handelt sich bei den χ_{12} -Parametern allerdings nur um Abschätzungen der gegenseitigen Löslichkeiten. Daher sind Löslichkeitsversuche zur genaueren Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit der Copolymere zusätzlich erforderlich. Um festzustellen, inwieweit sich die Auftrennung des ursprünglichen Copolymers in zwei Copolymere mit HEMA als Vermittler auf die Sequenzlängenverteilung auswirkt, sind weitere Untersuchungen notwendig.