# 7 Untersuchungen der Sequenzlängenverteilung der beiden Copolymere mit HEMA als Vermittler

Um die Sequenzlängenverteilung der beiden Copolymere mit HEMA als Vermittler zu ermitteln, wird mit den Programm "Neudata.exe" aus der Copolymerzusammensetzung die Monomerzusammensetzung bestimmt. Daraus lassen sich dann mit Hilfe des Programmes "Copofor2.exe" die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen.

Die Copolymerisationsparameter sind (erstes Monomer HEMA; zweites Monomer Styrol; drittes Monomer n-BA):

| | | |
|---|---|---|
| - | $r_{12}$= 0.640 | $r_{13}$= 5.514 |
| $r_{21}$= 0.480 | - | $r_{23}$= 0.630 |
| $r_{31}$= 0.168 | $r_{32}$= 0.155 | - |

Tab. 7.1: Copolymerisationsparameter bei 60°C mit dem ersten Monomer HEMA, dem zweiten Monomer Styrol und dem dritten Monomer n-BA

## 7.1 Berechnung des ersten, styrolreichen Copolymers

Für das erste Copolymer errechnen sich die nachfolgenden Monomerzusammensetzungen aus den geforderten Copolymerzusammensetzungen mit dem Programm "Neudata.exe":

| | Monomer 1: HEMA | Monomer 2: Styrol | Monomer 3 : n-BA |
|---|---|---|---|
| Polymerzusammensetzung | 0,300 | 0,650 | 0,050 |
| Monomerzusammensetzung | 0,226 | 0,716 | 0,059 |

Tab. 7.1.1: Copolymer- und dazugehörige Monomerzusammensetzung für das erste Copolymer berechnet mit Hilfe des Programms Neudata.exe

Bei der Berechnung des ersten Copolymers werden folgende Symbole verwendet.

| | Name Monomer: | Molenbruch: | benutztes Symbol: |
|---|---|---|---|
| Monomer M1 | HEMA | 0,226 | * |
| Monomer M2 | Styrol | 0,716 | + |
| Monomer M3 | BA | 0,059 | o |

Tab. 7.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole zur Berechnung des ersten Copolymers.

Mit dem Programm "Copofor2.exe" ergeben sich dann folgende Übergangswahrscheinlichkeiten:

| | | |
|---|---|---|
| $p_{11} = 0{,}16673$ | $p_{21} = 0{,}36770$ | $p_{31} = 0{,}22333$ |
| $p_{12} = 0{,}82537$ | $p_{22} = 0{,}55916$ | $p_{32} = 0{,}76688$ |
| $p_{13} = 0{,}00789$ | $p_{23} = 0{,}07314$ | $p_{33} = 0{,}00979$ |

Tab. 7.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten zur Bestimmung der Sequenzlängen im ersten Copolymer

Die Simulation der Copolymerketten im styrolreichen Copolymer zeigt folgende Darstellung:

+*+++*+*+**+*+*+*+*+*+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: 0,300

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,650

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,050

Mit den Homoübergangswahrscheinlichkeiten ($p_{11}$, $p_{22}$ und $p_{33}$) lassen sich nun die Sequenzlängenverteilungen für die einzelnen Monomere und die mittleren Sequenzlängen im styrolreichen Copolymer ermitteln:

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{1-p_{11}} \quad \text{und} \quad S_{1n} = p_{11}^{\,n-1} \cdot \left(1 - p_{11}\right) \qquad (6, 8a)$$

Die Berechnung für die jeweiligen anderen Verteilungen bzw. Längen erfolgt analog. Die Häufigkeitsverteilung der Sequenzen im styrolreichen Copolymer ist nun:

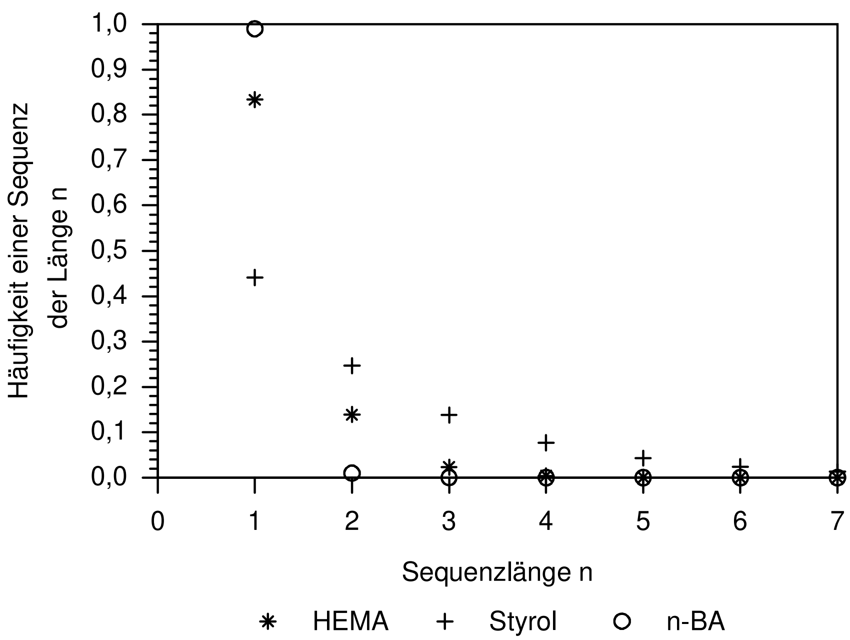


Abb. 7.1.1: Sequenzlängenverteilung im ersten Copolymer mit HEMA als Vermittler

Die mittlere Sequenzlänge von Styrol im styrolreichen Copolymer beträgt 2,27. Sie ist damit wesentlich länger als im ursprünglichen ternären Copolymer (1,38), welches die gewünschte Zusammensetzung hat.

## 7.2 Berechnung des zweiten, n-BA-reichen Copolymers

Für das zweite Copolymer errechnen sich die nachfolgende Monomerzusammensetzungen wieder aus den geforderten Copolymerzusammensetzungen mit dem Programm "Neudata.exe":

| | Monomer 1: HEMA | Monomer 2: Styrol | Monomer 3: n-BA |
|---|---|---|---|
| Polymerzusammensetzung | 0,300 | 0,050 | 0,650 |
| Monomerzusammensetzung | 0,077 | 0,011 | 0,913 |

Tab. 7.2.1: Copolymer- und dazugehörige Monomerzusammensetzung für das zweite Copolymer berechnet mit Hilfe des Programms Neudata.exe

Bei der Simulation des zweiten n-BA-reichen Copolymers werden folgende Symbole verwendet:

| | Name: | Molenbruch: | benutztes Symbol: |
|---|---|---|---|
| Monomer M1 | HEMA | 0,077 | * |
| Monomer M2 | Styrol | 0,010 | + |
| Monomer M3 | BA | 0,913 | o |

Tab. 7.2.2: Molenbrüche und verwendete Symbole zur Simulation des zweiten Copolymers

Mit dem Programm "Copofor2.exe" ergeben sich dann folgende Übergangswahrscheinlichkeiten:

| | | |
|---|---|---|
| $p_{11} = 0{,}29642$ | $p_{21} = 0{,}09898$ | $p_{31} = 0{,}31778$ |
| $p_{12} = 0{,}06617$ | $p_{22} = 0{,}00679$ | $p_{32} = 0{,}04920$ |
| $p_{13} = 0{,}63741$ | $p_{23} = 0{,}89423$ | $p_{33} = 0{,}63302$ |

Tab. 7.2.3: Übergangswahrscheinlichkeiten zur Bestimmung der Sequenzlängen im zweiten Copolymer

Die Simulation der Copolymerketten im n-BA-reichen Copolymer zeigt folgende Darstellung:

+oo*o*ooooo+oo*o*o*o*ooo**oo*oo*ooooo+o+oooo*oooooo*ooo*o*ooo*oo
*oo*oo+oo+oo*oooooo+o**oo*oo***oo*o+ooooooo*oo**o*o*ooo+o*oooooo
**o*ooooo*+o+oooo**oo*o*o+***+ooooooo*oooo+o*+o*ooooooo*o*oo***o
oooooo+ooo+oo***oooo**o*oo*oooooo*oo***ooo*ooooo*oooo***o+o*ooo*
**o**oooo+**ooo**ooo**+oo*o+ooo*oo**ooo*+ooo*o*o*o*oooooo**oooo*
**ooooo**o*oo*****o*+o+*oo*ooooo*o*ooo*oooo***o*ooo***oo***o+ooo
o+ooo**+o*o*ooo**ooooo*ooo*o**+oooooo***o+*o***o*o*oooo*o*ooooo*
o*o***o**ooooooooo*o*o*ooo*oo*ooo*+ooooo*ooo*o*o*o*ooo*oo**ooo*o

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,300

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,051

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,649

Mit den Homoübergangswahrscheinlichkeiten ($p_{11}$, $p_{22}$ und $p_{33}$) lassen sich nun die Sequenzlängenverteilungen für die einzelnen Monomere und die mittlere Sequenzlänge im Copolymer über die Gleichungen (7) und (5) ermitteln. Die Berechnungen für die jeweiligen anderen Verteilungen bzw. Längen erfolgen analog. Die Häufigkeitsverteilung der Sequenzen im zweiten n-BA-reichen Copolymer ist jetzt:

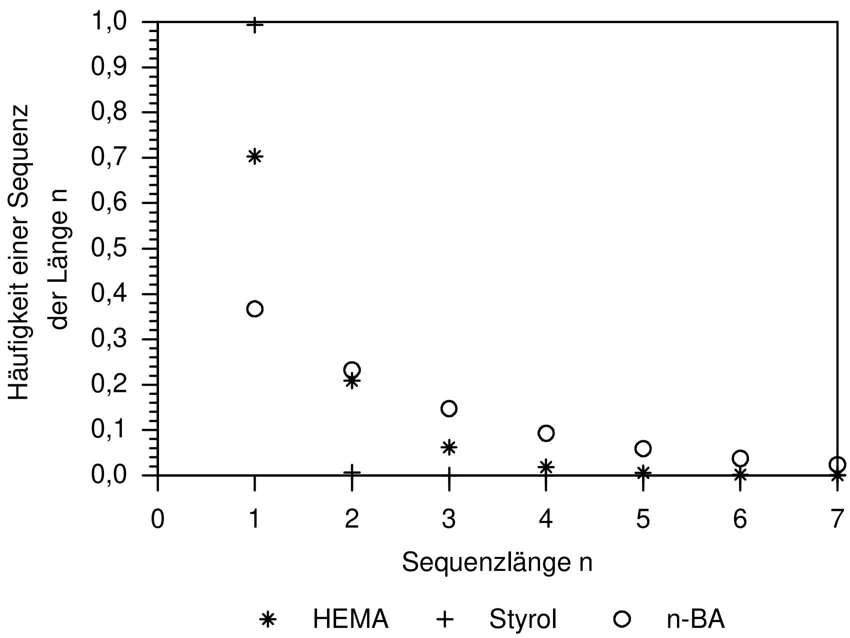


Abb. 7.2.1: Sequenzlängenverteilung im zweiten Copolymer mit HEMA als Vermittler

Die mittlere Sequenzlänge des n-BA-reichen Copolymers von n-BA beträgt 2,72. Sie ist damit erheblich länger als im ursprünglichen ternären Copolymer, welches die gewünschte Zusammensetzung hat. Es ergibt sich jedoch die Frage, in welchem Umfang diese bei 60°C erzielten Ergebnisse auf die vorgesehenen Reaktionstemperatur von 180°C übertragen werden können. Vorversuche zeigten, daß die Copolymerisationsparameter bei Reaktionstemperaturen von 180°C mit hohen Fehlern behaftet sind und / oder starke Lösungsmittelabhängigkeit zeigen.