8 Bestimmung der Copolymerisationsparameter im System HEMA - Styrol und HEMA - n-BA bei 180°C in tech. Xylol

Um zuverlässige Copolymerisationsparameter für das System HEMA - Styrol und HEMA - n-BA in Xylol bei 180°C zu erhalten, wurden diese Parameter in Xylol neu bestimmt. Die Konzentration des Xylols beträgt bei allen Bestimmungen, wie nachher im Copolymer gefordert, 30 Ma-%. Die Molenbrüche an HEMA - Styrol bzw. HEMA - n-BA wurden über den ganzen Bereich variiert. Die Auswertung der erhaltenen Datenpaare erfolgte nach Kélen-Tüdös /22,24/.

8.1 Versuchsdurchführung

Die eigentlichen Reaktionen erfolgten in einem dickwandigen, verschraubbaren Schlenkgefäß mit 10 ml Inhalt. Zur Verminderung des Gasvolumens wurde ein Teflonstempel mit einem Volumen von 5 ml eingesetzt. Es wurden jeweils 4,5 ml Monomermischung eingefüllt, welche bei 180°C fast den ganzen Reaktionsraum ausfüllten, damit möglichst kein Monomer bzw. Lösungsmittel in die Gasphase überging. Die gesamte Stoffmenge an Monomer betrug jeweils 20 mmol. Die Monomere wurden ohne vorherige Reinigung eingewogen und mit der entsprechenden Menge an Xylol versetzt. Die so vorbereiteten Proben wurden ohne Zusatz von einem Initiator in einem vorher auf 180°C aufgeheizten Ölbad zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben in einem Eisbad schnell heruntergekühlt, um die Reaktion zu beenden. Darauf erfolgte die Abkondensation der leichter flüchtigen Bestandteile (Styrol bzw. n-BA und Xylol) im Vakuum bei 0°C unter Lichtausschluß. Der verbleibende Rückstand aus HEMA, Polymer und Resten des Lösungsmittels bzw. des Styrols oder des n-Butylacrylates wurde in ca. 5 ml Aceton aufgenommen und mittels eines Vibroschwingers mit 250 ml entionisiertem Wasser gründlich vermischt. Das in Aceton lösliche Polymer fiel während dieses Prozesses aus, während die Verunreinigungen im Wasser gelöst blieben. Das Polymer wurde anschließend mehrfach in Wasser suspendiert und im Anschluß daran an der Vakuumpumpe getrocknet (24h). Teilweise mußten die Proben, besonders bei höheren HEMA-Gehalten, noch über

Phosphorpentoxid nachgetrocknet werden. Der Umsatz der Monomere wurde mittels Gaschromatographie oder gravimetrisch bestimmt. Die Copolymerisationsparameter wurden nach Kélen und Tüdös /22,24/ ermittelt. Die Reaktionszeit wurde so eingestellt, daß der Umsatz der Monomere nicht größer als 5 - 6 % war (3-5 min Reaktionszeit im System HEMA - Styrol und 4-10 min im System HEMA - n-BA). Bei diesem Umsatz konnte davon ausgegangen werden, daß sich die Eingangskonzentrationsverhältnisse der Monomere nicht wesentlich änderten. Die erhaltenen Copolymere konnten nicht über NMR-Spektroskopie (^{1}H bzw. ^{13}C) analysiert werden, da eine Überlagerung der Signale auftrat bzw. die Löslichkeit der Copolymere zu gering war. Die Zusammensetzung der getrockneten Polymere wurde deshalb mittels Elementaranalyse bestimmt.

8.2 Bestimmung der Aufheizphase

Zur Bestimmung der Aufheizphase der Probengefäße wurde eine Probe mit 4,5 ml Glycol (Sdp.: 196°C) gefüllt und das Temperaturverhalten gemessen.

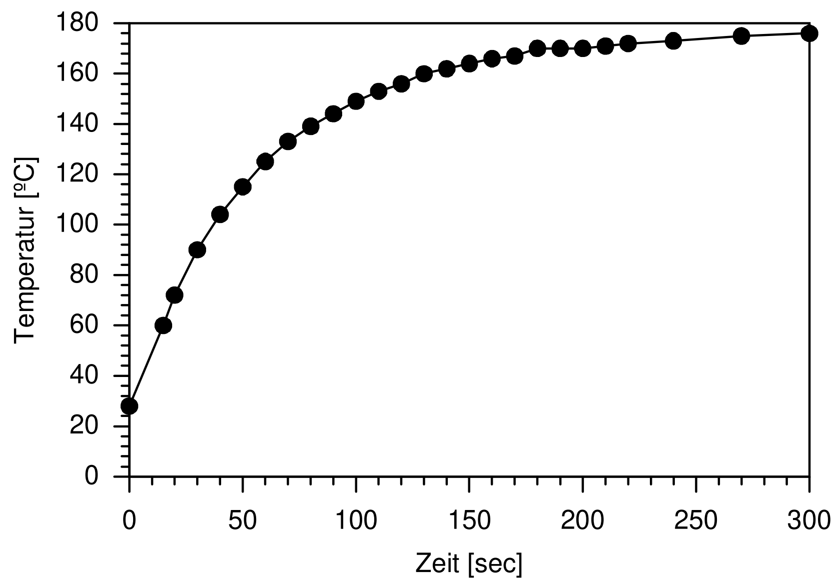

Abb. 8.2.1: Temperaturverhalten des Probegefäßes während der Aufheizphase

Um diesen gemessenen Temperatureinfluß zu quantifizieren, wurde eine Probe in einem 5 ml Stahlreaktor (10 mm V2A-Rohr 100 mm Länge, beidseitig mit Swadgelok-Verschraubungen verschlossen), untersucht. Durch die wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit des Stahls sollte eine wesentlich kürzere Aufheizphase resultieren. Es ließen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den in den Glasgefäßen umgesetzten Proben feststellen. Dies läßt sich damit erklären, daß durch die am Anfang noch niedrige Temperatur und den im Monomer vorhandenen Inhibitor die Polymerreaktion verzögert einsetzt.

8.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter im System HEMA - Styrol

Der Kohlenstoffgehalt beträgt im HEMA 55,376 Ma-% und im Styrol 92,259 Ma-%. Der Sauerstoffgehalt im HEMA beträgt 36,881 Ma-%. Daraus kann der HEMA-Gehalt im Copolymer berechnet werden, wobei x der Massenanteil an HEMA und y der Massenanteil an Styrol im Copolymer ist. Die erhaltenen Massenprozente können dann leicht in Molprozente umgerechnet werden.

8.3.1 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Kohlenstoffgehalt

Zur Bestimmung des HEMA-Gehalts im Copolymer, mit Hilfe des Kohlenstoffgehalts im Copolymer, sind wieder zwei Gleichungen nötig.

1. Gleichung:

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = x \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im HEMA}) + y \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im Styrol}) \qquad (21\ a)$$

2. Gleichung:

$$x + y = 1 \qquad (22)$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = 55{,}376 \cdot x + (1 - x) \cdot 92{,}259$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = (55{,}376 - 92{,}259) \cdot x + 92{,}259$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} - 92{,}259 = (55{,}376 - 92{,}259) \cdot x$$

$$92{,}259 - \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = (92{,}259 - 55{,}376) \cdot x$$

$$x\ \text{Ma-\%} = \frac{92{,}259 - \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer}}{36{,}883}$$

8.3.2 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz vom Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu 100 Ma-% bei der Elementaranalyse. Da der Wasserstoffgehalt mit einem hohen Fehler behaftet ist, ist der daraus resultierende Sauerstoffwert ebenfalls ungenau. Dieser dient nur als Kontrollwert für die Berechnung des HEMA-Gehalts über die Kohlenstoffgehaltberechnung.

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copopolymer} = x \cdot (\text{Sauerstoffgehalt im HEMA}) \qquad (23)$$

$$x\ \text{Ma-\%} = \frac{\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer}}{36{,}881}$$

8.3.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Massenprozente an Poly-HEMA im Copolymer werden in Molprozente umgerechnet. Es wurden folgende Daten erhalten:

Versuchsnummer	HEMA Gehalt im Monomer (Mol-%)	HEMA Gehalt im Copolymer (Mol-%)
1	8,07	19,33
2	10,39	21,82
3	11,20	24,00
4	19,96	34,28
5	25,84	39,57
6	29,78	42,98
7	29,87	43,40
8	38,92	53,24
9	50,58	62,54
10	53,33	65,61
11	67,27	74,20
12	79,48	82,86
13	88,96	89,91

Tab. 8.3.3.1: Anteile an HEMA in der Monomermischung und im Copolymer für das System HEMA-Styrol

Die so ermittelten Meßwerte werden in einem Copolymerisationsdiagramm eingetragen:

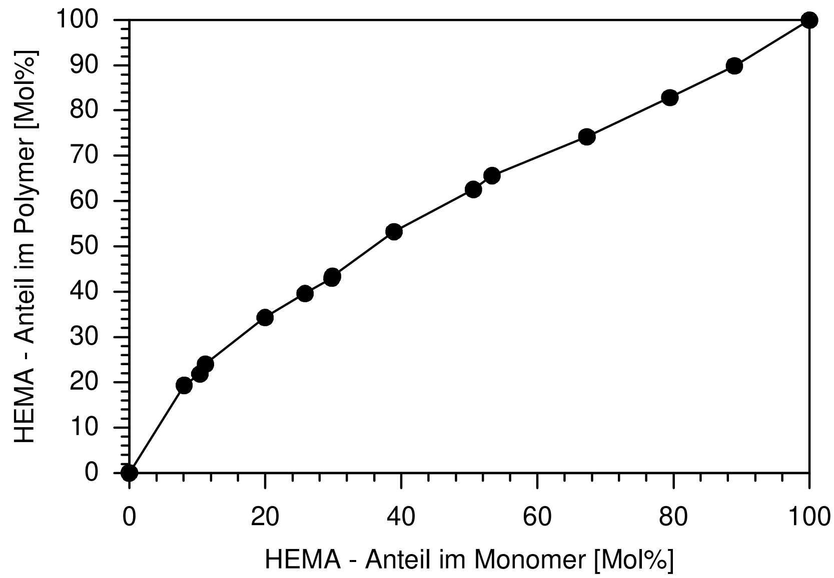

Abb. 8.3.3.1: Copolymerisationsdiagramm des Systems HEMA - Styrol

8.3.4 Auswertung nach Kélen-Tüdös

Die r-Parameter wurden nach Kélen-Tüdös /22,24/ ausgewertet. Dabei gilt die Copolymerisationsgleichung:

$$f = \frac{1 + r_1 \cdot F}{1 + \frac{r_2}{F}} \tag{3}$$

Durch Umformung der Gleichung und Multiplikation mit F und Division durch f wird folgende Gleichung erhalten:

$$F \cdot \frac{f-1}{f} = -r_2 + r_1 \cdot \frac{F^2}{f} \tag{24}$$

Mit den Abkürzungen

$$R = F \cdot \frac{f-1}{f} \quad \text{und} \quad S = \frac{F^2}{f} \qquad (25, 26)$$

erhält man

$$R = r_1 \cdot S - r_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{R}{S} = -r_2 \cdot \frac{1}{S} + r_1 \qquad (27a, 27b)$$

Nach Einführung eines Gewichtungsfaktors α, wobei S_M der größte und S_m der kleinste Wert von S ist, erhält man dann:

$$\alpha = \sqrt{S_M \cdot S_m} \quad \text{und} \quad \frac{R}{\alpha + S} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \frac{S}{\alpha + S} - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (28, 29)$$

Mit den Abkürzungen

$$\eta = \frac{R}{\alpha + S} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{S}{\alpha + S} \qquad (30, 31)$$

ergibt sich die Gleichung:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \xi \frac{r_2}{\alpha} \qquad (32)$$

Damit werden folgende Daten erhalten:

F	f	R	S	α	η	ξ
0,0878	0,2396	-0,2786	0,0322	0,4841	-0,5396	0,0623
0,1159	0,2791	-0,2995	0,0482	0,4841	-0,5627	0,0905
0,1261	0,3158	-0,2733	0,0504	0,4841	-0,5113	0,0943
0,2494	0,5216	-0,2287	0,1192	0,4841	-0,3791	0,1976
0,3484	0,6548	-0,1837	0,1854	0,4841	-0,2744	0,2769
0,4240	0,7538	-0,1385	0,2386	0,4841	-0,1917	0,3302
0,4259	0,7668	-0,1295	0,2366	0,4841	-0,1798	0,3283
0,6372	1,1386	0,0776	0,3566	0,4841	0,0923	0,4242
1,0235	1,6695	0,4104	0,6274	0,4841	0,3693	0,5645
1,1427	1,9078	0,5437	0,6844	0,4841	0,4653	0,5857
2,0553	2,8760	1,3407	1,4688	0,4841	0,6865	0,7521
3,8733	4,8343	3,0720	3,1033	0,4841	0,8563	0,8651
8,0580	8,9108	7,1537	7,2868	0,4841	0,9206	0,9377

Tab. 8.3.4.1: Daten nach Kélen-Tüdös für das System HEMA - Styrol

Die Auftragung nach Kélen-Tüdös /22,24/ ergibt folgendes Diagramm:

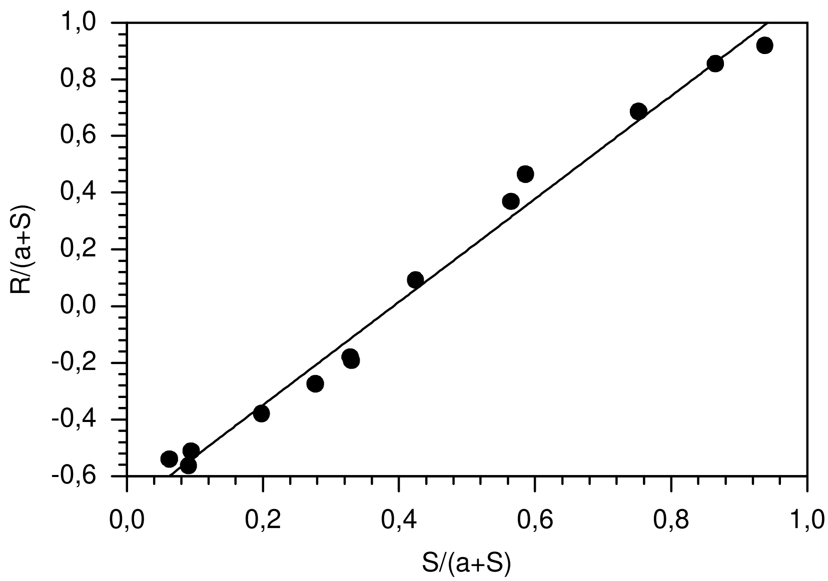

Abb. 8.3.4.1: Auswertung nach Kélen und Tüdös (HEMA-Styrol)

Ausgleichsgerade	Gewichtungsfaktor	r_1 - Parameter	r_2 - Parameter
$R/(\alpha+S)= 1{,}8184\cdot S/(\alpha+S) - 0{,}7128$	0,4841	1,11	0,35

Tab. 8.3.4.2: Ausgleichsgerade zur Bestimmung der r-Parameter von HEMA - Styrol

Aus der Ausgleichsgeraden ergibt sich mit α = 0,4841 r_1 zu 1,11 und r_2 zu 0,35. Dies besagt, daß ein HEMA-Radikal etwa zu gleichen Anteilen ein weiteres HEMA-Molekül sowie ein Styrol-Molekül addiert. Handelt es sich aber um ein Styrol-Radikal, so wird ein HEMA-Molekül um den Faktor 3,5 mal häufiger angelagert als ein Styrol-Molekül. In Bezug auf die Literaturwerte bei 60 °C ist der r_1 - Parameter von 0,64 auf 1,11 angestiegen, während der r_2-Parameter von 0,48 auf 0,35 gefallen ist. Das für die Sequenzlängenverteilung wichtige Produkt aus $r_1 \cdot r_2$ ist um etwa 20 % von 0,3072 auf 0,3885 gestiegen. Dies hat eine geringfügig längere Sequenzlängenverteilung zur Folge. Abschließend sei noch erwähnt, daß die höchste Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei einem ca. 75%igen Anteil an HEMA in der Reaktionsmischung auftrat. Die läßt sich durch die hohe Geschwindigkeit der Selbstinitiierung bei diesem Monomerverhältnis erklären.

8.4 Bestimmung der Copolymerisationsparameter im System HEMA - n-BA

Die Bestimmung erfolgt entsprechend dem System HEMA - Styrol. Die Zusammensetzung des getrockneten Polymers wurde ebenfalls mittels Elementaranalyse bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt im HEMA beträgt 55,376 Ma-% und im n-BA 65,598 Ma-%. Der Sauerstoffgehalt im HEMA beträgt 36,878 Ma-% und im n-BA 24,965 Ma-%. Daraus kann der HEMA-Gehalt im Copolymer berechnet werden, wobei x der Massenanteil an HEMA und y der Massenanteil an n-BA im Copolymer ist. Durch die Auswertung mit Hilfe der Elementaranalyse sind die Meßwerte mit einem relativ großen Fehler behaftet, der sich besonders bei dem System HEMA - n-BA bemerkbar macht, da sich hier der Kohlenstoffgehalt in beiden Monomeren nur relativ wenig unterscheidet (10,2 %). Dadurch wird der Fehler der Elementaranalyse (0,1 - 0,5 %) verzehnfacht.

8.4.1 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Kohlenstoffgehalt

Für die Berechnung sind wiederum zwei Gleichungen erforderlich:

1. Gleichung:

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = x \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im HEMA}) + y \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im n-BA}) \qquad (21b)$$

2. Gleichung:

$$x + y = 1 \qquad (22)$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = 55{,}376 \cdot x + (1- x) \cdot 65{,}598$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = (55{,}376-65{,}598) \cdot x + 65{,}598$$

$$\text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} - 65{,}598 = (55{,}376-65{,}598) \cdot x$$

$$65{,}598 - \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} = (65{,}598-55{,}376) \cdot x$$

$$x\ \text{Ma-\%} = \frac{65{,}598 - \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer}}{10{,}222}$$

8.4.2 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt des Copolymers dient hier wiederum nur als Kontrollwert für die Berechnung des HEMA-Gehaltes über die Kohlenstoffgehaltberechnung.

1. Gleichung:

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} = x \cdot (\text{Sauerstoffgehalt im HEMA}) + y \cdot (\text{Sauerstoffgehalt im n-BA}) \qquad (33)$$

2. Gleichung:

$$x + y = 1 \qquad (24)$$

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} = 36{,}878 \cdot x + (1 - x) \cdot 24{,}965$$

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} = (36{,}878 - 24{,}965) \cdot x + 24{,}965$$

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} - 24{,}965 = (36{,}878 - 24{,}965) \cdot x$$

$$24{,}965 - \text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} = (36{,}878 - 24{,}965) \cdot x$$

$$x\ \text{Ma-\%} = \frac{24{,}965 - \text{Sauerstoffgehalt im Copolymer}}{11{,}913}$$

8.4.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Ma-% an Poly-HEMA im Copolymer werden in Mol-% umgerechnet.

Versuchsnummer	HEMA Gehalt im Monomer (Mol-%)	HEMA Gehalt im Copolymer (Mol-%)
1	10,09	20,82
2	12,94	27,45
3	13,75	27,89
4	20,12	40,87
5	21,25	42,71
6	28,9	48,94
7	29,97	54,13
8	39,55	66,20
9	39,97	65,46
10	49,29	74,49
11	51,09	77,78
12	59,93	82,47
13	61,44	81,93
14	78,3	89,58
15	88,8	94,93
16	96,69	96,45

Tab. 8.4.3.1: Anteile an HEMA in der Monomermischung und im Copolymer für das System HEMA - n-BA

Die so ermittelten Meßwerte werden in einem Copolymerisationsdiagramm eingetragen:

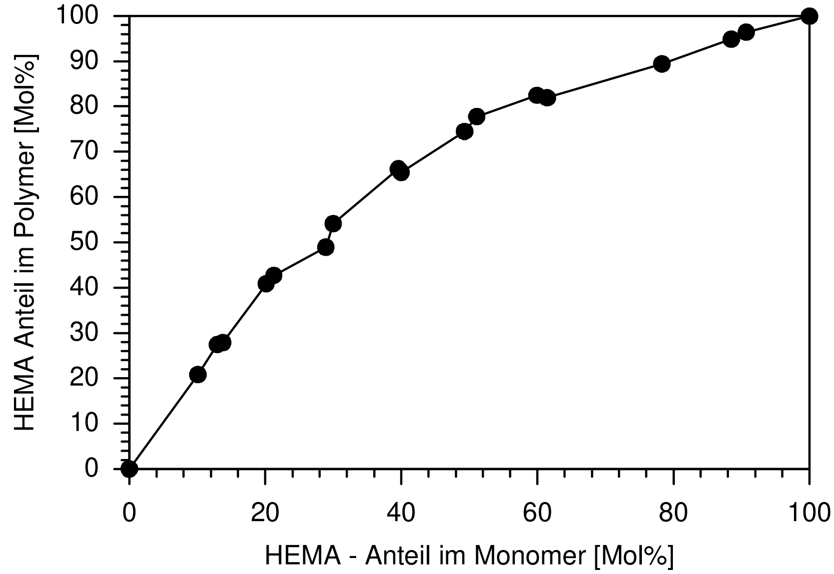

Abb. 8.4.3.1: Copolymerisationsdiagramm des Systems HEMA - n-BA

8.4.4 Auswertung nach Kélen-Tüdös

Die Copolymerisationsparameter werden wie zuvor nach Kélen-Tüdös /22,24/ ausgewertet. Damit werden nun folgende Daten erhalten:

F	f	R	S	α	η	ξ
0,1122	0,2629	-0,3146	0,0479	0,409	-0,6886	0,1048
0,1486	0,3783	-0,2443	0,0584	0,409	-0,5227	0,1250
0,1594	0,3868	-0,2527	0,0657	0,409	-0,5324	0,1384
0,2519	0,6912	-0,1125	0,0918	0,409	-0,2247	0,1833
0,2698	0,7454	-0,0922	0,0977	0,409	-0,1819	0,1928
0,4064	0,9583	-0,0177	0,1724	0,409	-0,0304	0,2965
0,4280	1,1801	0,0653	0,1552	0,409	0,1158	0,2751
0,6543	1,9585	0,3202	0,2186	0,409	0,5102	0,3483
0,6658	1,8954	0,3145	0,2339	0,409	0,4892	0,3638
0,9720	2,9200	0,6391	0,3235	0,409	0,8725	0,4417
1,0446	3,5009	0,7462	0,3117	0,409	1,0354	0,4325

Tab. 8.4.4.1a: Daten nach Kélen-Tüdös für das System HEMA - n-BA

F	f	R	S	α	η	ξ
1,4956	4,7051	1,1778	0,4754	0,409	1,3317	0,5376
3,6083	8,4712	3,1823	1,5370	0,409	1,6354	0,7898
7,6957	20,9010	7,3275	2,8335	0,409	2,2598	0,8739
9,7411	27,1541	9,3824	3,4945	0,409	2,4036	0,8952

Tab. 8.4.4.1b: Daten nach Kélen-Tüdös für das System HEMA - n-BA

Die Auftragung nach Kélen-Tüdös /22,24/ ergibt folgendes Diagramm:

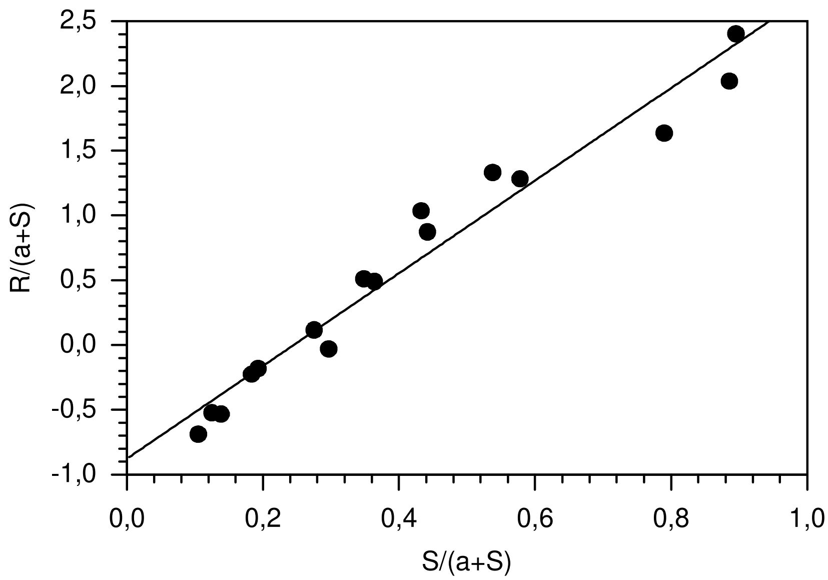

Abb. 8.4.4.1: Auswertung nach Kélen und Tüdös

Regressionsgrade	Gewichtungsfaktor	r_1 - Parameter	r_2 - Parameter
$R/(\alpha+S) = 3,5768 \cdot S/(\alpha+S) - 0,8770$	0,409	2,70	0,36

Tab. 8.4.4.2: Ausgleichsgrade zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von HEMA - n-BA

Aus der Ausgleichsgeraden mit $\alpha = 0{,}409$ ergibt sich r_1 zu 2,70 und r_2 zu 0,36. Dies bedeutet, daß ein HEMA-Radikal weitaus häufiger mit einem HEMA-Molekül reagiert als mit einem n-BA-Molekül. Handelt es sich um ein n-BA-Radikal, so wird ein HEMA-Molekül um den Faktor 3,6 mal häufiger angelagert als ein weiteres n-BA-Molekül. In Bezug auf die Literaturwerte bei 60 °C ist der r_1 -Parameter von 5,414 auf 2,70 gefallen, während der r_2-Parameter von 0,168 auf 0,36 gestiegen ist. Das für die Sequenzlängenverteilung wichtige Produkt aus $r_1 \cdot r_2$ ist dadurch leicht um etwa 10% von 0,9096 auf 0,972 gestiegen. Dies hat, wie auch beim System HEMA-Styrol, eine geringfügig längere Sequenzlängenverteilung zur Folge. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Copolymerisation steigt bei diesem System, mit steigendem Anteil an HEMA in der Reaktionsmischung, kontinuierlich an.