9 Bestimmung des Copolymerisationsverhaltens der Monomere bei 180°C

Die Copolymerisationsparameter von dem System Styrol - n-BA bei 180°C können über die Regressionskurven der Literaturwerte errechnet werden. Für r_1 ergibt sich:

$$r_1 = 0{,}1751 \cdot \ln (T) - 0{,}0457$$

bzw. für r_2:

$$r_2 = 1{,}389 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1{,}234 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}1847$$

Daraus ergibt sich für T = 180°C:

$$r_1 = 0{,}864 \quad \text{bzw.} \quad r_2 = 0{,}413$$

Somit hat sich auch hier das Produkt der Copolymerisationsparameter von 0,0977 auf 0,357 erhöht. Bei höheren Temperaturen werden in diesem System also längere Sequenzkettenlängen erzielt. Durch die höhere Temperatur werden polare Effekte, welche einen alternierenden Einbau der Monomere bevorzugen, unterdrückt. Die Copolymerisationsparameter der Acrylsäure-Systeme wurden nicht verändert.

Zusammengefaßt lauten die Copolymerisationsparameter bei 180°C nun:

r-Parameter	Styrol	n-BA	HEMA	Acrylsäure
Styrol	——	0,864	0,35	0,15
n-BA	0,413	——	0,36	0,91
HEMA	1,11	2,70	——	1,33
Acrylsäure	0,25	1,31	0,154	——

Tab. 9.1: r-Parameter bei 180°C

Mit diesen r-Parametern erhält man für das System HEMA - Styrol - n-BA folgendes Dreiecksdiagramm:

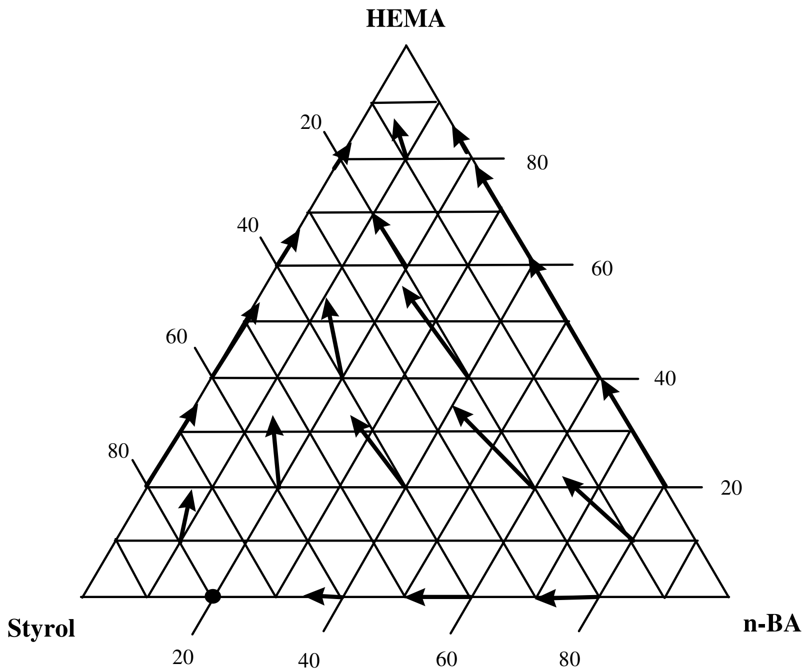

Abb. 9.1: Dreiecksdiagramm für die Copolymerisation von HEMA, Styrol und n-BA bei 180°C

Mit den neuen Copolymerisationsparametern sind nun neue Monte-Carlo-Simulationen bzw. neue Berechnungen möglich.

9.1 Monte-Carlo-Simulationen und Berechnungen mit den neuen Copolymerisationsparametern

Bei den Simulationen werden alle Variationsmöglichkeiten in einem Abstand von jeweils 25 Mol-% untersucht, um mit den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten die Sequenzlängen abzuschätzen. Als Maß der Länge der Sequenzen wird die mittlere Sequenzlänge verwendet. Die mittlere Sequenzlänge wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}} \qquad (5)$$

Die Berechnung der anderen beiden mittleren Sequenzlängen erfolgt analog. Die Namen der Monomere sind:

Monomer 1 : **HEMA**
Monomer 2 : **Styrol**
Monomer 3 : **n-BA**

Die verwendeten Copolymerisationsparamerter für dieses System sind:

-	$r_{12} = 1{,}11$	$r_{13} = 2{,}70$
$r_{21} = 0{,}35$	-	$r_{23} = 0{,}864$
$r_{31} = 0{,}36$	$r_{32} = 0{,}413$	-

Tab. 9.1.1: Copolymerisationsparameter für das System HEMA, Styrol und n-BA bei 180°C

9.1.1 Erste neue Berechnung

Für die erste neue Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche mit einem deutlich höheren Molenbruch an n-BA in der Monomerlösung verwendet worden:

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

Tab. 9.1.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, erste neue Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

$p_{11} = 0{,}3786$	$p_{21} = 0{,}4629$	$p_{31} = 0{,}3981$
$p_{12} = 0{,}3410$	$p_{22} = 0{,}1620$	$p_{32} = 0{,}3233$
$p_{13} = 0{,}2804$	$p_{23} = 0{,}3751$	$p_{33} = 0{,}2787$

Tab. 9.1.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der ersten neuen Berechnung mit dem Copolymerisationsparametern bei 180°C

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

+**+oo*+oo+oooo*o+o+*+*oo*o****+o*o****+o+*+o**o+*+o*+o+**+*o*oo
*++ooo++***o**++*+o*oooo+**oo**+*oo*+*o+***o**++o**o***oo+o+*+o+
oo*+*o+o**o*o*oo*o+*o+***+o+o+*o+o+*o+*o+*o**++*+*o**o***o*+*o**
+++oo***+o*++***+oo+o**o+oo+o+o*o+*o*+o+*+*o+*o*o*+*++o**+o*+**o
o+ooo+o+*+*+oo+**o++**+o*+o**+o+oo+oo**+o*+o***oooo**+*o**+o+o+o
o+o*o*+*++*+*+***+*+*+**+o*ooo***o**oo++***ooo**ooo***++*+*+*+*o
++oo*+*o**+*ooo+*oo*o+**oo**+*+**o+o+o**+*+o*****+**+**oo*oo*oo*
****++**o+o*oo*o*++*o+o*o**+*+oo+o++o*+o+*o****++*o**o+oo+o+***o

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,409

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,285

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,307

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

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}3786$	1,609
Styrol	$p_{22} = 0{,}1620$	1,193
n-BA	$p_{33} = 0{,}2787$	1,386

Tab. 9.1.1.3: Mittlere Sequenzlängen, erste neue Berechnung

9.1.2 Zweite neue Berechnung

Für die zweite neue Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche in der Monomerlösung verwendet worden. Der Molenbruch von Styrol ist jetzt deutlich höher:

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

Tab. 9.1.2.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, zweite neue Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

$p_{11} = 0{,}3152$	$p_{21} = 0{,}4750$	$p_{31} = 0{,}3363$
$p_{12} = 0{,}5680$	$p_{22} = 0{,}3325$	$p_{32} = 0{,}5461$
$p_{13} = 0{,}1168$	$p_{23} = 0{,}1924$	$p_{33} = 0{,}1177$

Tab. 9.1.2.2: Übergangswahrscheinlichkeiten, zweite neue Berechnung mit dem Copolymerisationsparametern bei 180°C

Für diese Monomermolenbrüche mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt die Monte-Carlo-Simulation das folgende Ergebnis:

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

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,391

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,457

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,151

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei der zweiten neuen Berechnung sind bei der jetzt wesentlich höheren Styrolkonzentration nun:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}3152$	1,460
Styrol	$p_{22} = 0{,}3325$	1,498
n-BA	$p_{33} = 0{,}1177$	1,133

Tab. 9.1.2.3: Mittlere Sequenzlängen, zweite neue Berechnung

9.1.3 Dritte neue Berechnung

Für die dritte neue Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche mit einem deutlich erhöhten Molenbruch von HEMA in der Monomerlösung verwendet worden:

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

Tab. 9.1.3.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, dritte neue Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

$p_{11} = 0{,}6114$	$p_{21} = 0{,}7259$	$p_{31} = 0{,}6325$
$p_{12} = 0{,}2754$	$p_{22} = 0{,}1270$	$p_{32} = 0{,}2568$
$p_{13} = 0{,}1132$	$p_{23} = 0{,}1470$	$p_{33} = 0{,}1107$

Tab. 9.1.3.2: Übergangswahrscheinlichkeiten, dritte neue Berechnung mit dem Copolymerisationsparametern bei 180°C

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

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,614

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,238

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,121

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer sind bei der jetzt wesentlich höheren HEMA-Konzentration (dritte neue Berechnung) :

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0{,}6114$	2,573
Styrol	$p_{22} = 0{,}1270$	1,145
n-BA	$p_{33} = 0{,}1107$	1,124

Tab. 9.1.3.3: Mittlere Sequenzlängen, dritte neue Berechnung

9.2 Zusammenfassung des Copolymerisationsverhaltens bei 180°C

Bei Betrachtung aller Monte-Carlo-Simulationen läßt sich feststellen, daß die wechselseitige Anlagerung von Styrol und n-BA durch die jetzt wesentlich höhere Temperatur zurückgedrängt wird. Das kann damit erklärt werden, daß bei niedrigerer Temperatur Styrol als Elektronen-Donor (Elektronen reiches Molekül bzw. Radikal) wirkt, während das n-BA durch die elektronenziehende Estergruppe als Elektronen-Akzeptor (elektronenarmes Molekül bzw. Radikal) wirkt. Das HEMA hat durch die zusätzliche elektronenschiebende Wirkung der Methylgruppe keinen so starken elektronenziehenden Effekt wie das n-BA. Da bei der Polymerisation von Styrol und n-BA immer das entgegengesetzt polarisierte Radikal entsteht, ist eine alternierende Addition bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich. Bei hohen Temperaturen wird dieser polare Effekt zurückgedrängt, und der sterische Faktor überwiegt. Hier addiert das elektronenreiche Styrol bevorzugt das sterisch weniger anspruchsvolle HEMA. Eine Erhöhung der Temperatur führt bei allen Monomerzusammensetzungen zu einer Verlängerung der bei der Copolymerisation entstehenden Sequenzen von n-BA und zu einem geringeren Anteil der Sequenzen von HEMA. Die Sequenzen von Styrol werden allerdings durch die leicht erhöhte Abbruchswahrscheinlichkeit mit HEMA verkürzt. Insgesamt werden allerdings bei hohen Temperaturen längere Sequenzen als bei niedrigen Temperaturen erhalten. Im einzelnen verhalten sich die mittleren Sequenzlängen der einzelnen Monomere in Abhängigkeit von den Monomerverhältnissen in der Monomerlösung der beiden anderen Monomere wie folgt:

Abhängigkeit der mittleren Sequenzlänge von HEMA von dem Verhältnis von Styrol zu n-BA:
Bei einem vorgegebenen Molenbruch an HEMA in der Monomerlösung sinkt die mittlere Sequenzlänge von HEMA mit steigendem Anteil an Styrol und sinkendem Anteil an n-BA (der HEMA-Anteil bleibt konstant), während bei einem steigenden Anteil an n-BA und sinkendem Anteil an Styrol die Sequenzlänge von HEMA ansteigt. Dies ist bedingt durch die höhere Abbruchwahrscheinlichkeit einer HEMA-Sequenz durch das Monomer Styrol gegenüber dem Monomer n-BA.

Abhängigkeit der mittleren Sequenzlänge von Styrol von dem Verhältnis von HEMA zu n-BA:

Bei einem steigenden n-BA-Molenbruch und sinkendem HEMA-Molenbruch in der Monomerlösung steigt die mittlere Sequenzlänge des Styrols bei einem konstanten Styrol-Molenbruch. Bei einem konstanten Anteil an Styrol wird daher die längste mittlere Sequenzlänge von Styrol bei einem möglichst hohen Anteil an n-BA erhalten .

Abhängigkeit der mittleren Sequenzlänge von n-BA von dem Verhältnis von HEMA zu Styrol:

Die mittlere Sequenzlänge ist fast nur vom Anteil an n-BA abhängig. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der mittleren Sequenzlängen des n-BA von den Verhältnissen der anderen beiden Monomere (HEMA und Styrol) besteht nicht.

Um genauere Aussagen über den Kettenaufbau während der radikalischen Polymerisation zu erhalten, sind Aussagen über die relative "Radikalreaktivität" zu berücksichtigen.