

Simulation und Darstellung eines Copolymers aus Styrol, n-Butylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Acrylsäure mit besonderen Strukturmerkmalen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von
Arthur Hundeshagen
aus Oberhausen

Essen 1999

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher
1. Gutachter: Prof. Dr. F. Bandermann
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Sustmann

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2000

für
Dominik Sebastian Schmitz

meinem Patenkind

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis Juni 1999 am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von

Herrn Prof.Dr.F.Bandermann

durchgeführt.

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas und seine Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann für die freundliche Übernahme des Korreferates,

Herrn Dipl. Chem. Ing. D. Jacobi für die gewissenhafte Aufnahme der Gelpermeationschromatogramme,

Herrn Dipl. Chem. Ing. G. Joppich für die Einarbeitung in die Programmiersprache Fortran und viele weitere theoretische und praktische Hilfestellungen,

Herrn F. Marx für die Hilfestellung beim Aufbau des Reaktors,

sowie allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Institutes für die gute Arbeitsatmosphäre sowie die zahlreichen interessanten und hilfreichen Diskussionen.

Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung	Mol-%	Molprocente
AIBN	Azoisobutyronitril	min.	Minute
n-BA	n-Butylacrylat	\bar{n}_1	mittlere Sequenzlänge des Monomers 1
c_0	Konzentration zu Beginn der Reaktion	NMR	Kernresonanzspektroskopie
$c(t)$	Konzentration zur Zeit t	p_{11}	Homoubergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1
c_{HEMA}	Konzentration an HEMA	p_{12}	Übergangswahrscheinlichkeit von 1 nach 2
$c_{\text{Initiator}}$	Konzentration des Initiators	P	Polymer
Decalin	Decahydronaphthalin	$P\cdot$	Polymerradikal
DK	Dielektrizitätskonstante	r	Reaktionsgeschwindigkeit
DMF	Dimethylformamid	r_0	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit
DMSO	Dimethylsulfoxid	$r(t)$	Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t
E_{coh}	Kohäsionsenergie	r_1	Copolymerisationsparameter der Substanz 1 (bei 2 Comonomeren)
E_T	Dimroth-Energie	r_{12}	Copolymerisationsparameter der Substanz 1 mit der Substanz 2 (bei mindestens 3 Comonomeren)
exp	Exponentialfunktion (e^x)	R	Abkürzung nach Kélen Tüdös
F	Monomerverhältnis / Faktoren	S	Styrol / Abkürzung nach Kélen Tüdös
f	Copolymerverhältnis / Radikalausbeutefaktor	S_{1n}	Häufigkeit einer Sequenz vom Typ 1 der Länge n
Fa.	Firma	Sdp.	Siedepunkt
g	Gramm	sec.	Sekunden
GC	Gaschromatographie	t	Zeit
GPC	Gelpermeationschromatographie	Tab.	Tabelle

HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat	tech.	technisch
hPas	hekto Pascal	THN	Tetrahydronaphtalin
I	Initiator	U	Umdrehungen
I·	Initiatorradikal	V	Volumen bzw. Spannung in Volt
[I]	Initiatorkonzentration	V_{100}	Volumenabnahme bei 100%igen Umsatz
Iso- durol	1,2,3,5-Tetramethylbenzol	V_{Dil}	Dilatometervolumen
K	Kelvin	V_R	Reaktorvolumen
Kat	Katalysator (1-Methylimidazol)	x, y, z	Exponentialkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten
k_i	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante	z.B.	zum Beispiel
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante	α	Gewichtungsfaktor
k_S	Gesamtgeschwindigkeitskonstante	δ	Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter
k_t	Abbruchgeschwindigkeitskonstante	$\Delta\rho$	Dichtedifferenz
L	Liter	$\Delta\rho_{max}$	maximale Dichtedifferenz
Lit.	Literaturquelle	ΔV	Volumenabnahme zum Zeitpunkt t
ln	natürlicher Logarithmus	χ_{12}	Flory Huggins-Parameter
LSM.	Lösungsmittel	\emptyset	Durchschnittswert
M1	Monomer 1	η	Abkürzung nach Kélen Tüdös
[M1]	Molenbruch des Monomers 1	ξ	Abkürzung nach Kélen Tüdös
M_{1n}	Massenanteil einer Sequenz vom Typ 1 der Länge n	Ω	Widerstand
m_x	Multiplikatoren x	*, +, o	benutzte Symbole zur Darstellung eines Copolymerkettenausschnittes
Ma-%	Massenprozente		

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	I
2 Einleitung	1
3 Aufgabenstellung	1
4 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung und Berechnung der Sequenzlängenverteilung über die Copolymerisationsparameter	4
4.1 Ermittlung der Monomerkonzentrationen	4
4.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus Literaturdaten	5
4.3 Berechnung der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Kette	10
4.3.1 Beschreibung des Programmes "Copofor2.exe" zur Simulation und Berechnung einer Copolymerisation	12
4.3.2 Berechnung der Monomermolenbrüche aus der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Ketten mit dem Programm "Neudata.exe"	14
4.3.3 Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens der drei Monomere HEMA, Styrol und n-BA bei differentiellem Umsatz im Dreiecksdiagramm	15
4.3.4 Abschätzung der Homoübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung und von den Copolymerisationsparametern	16
4.3.5 Häufigkeitsverteilung einzelner Sequenzen in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit	20
4.3.6 Mittlere Sequenzlänge eines binären Copolymers in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung und vom Produkt $r_1 \cdot r_2$	22
4.3.7 Sequenzlängenverteilung des Copolymers in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung	25
4.3.7.1 Erste Berechnung	26
4.3.7.2 Zweite Berechnung	28
4.3.7.3 Dritte Berechnung	30
4.3.7.4 Berechnung des zu synthetisierenden Copolymers	32
4.3.8 Zusammenfassung der Berechnung der Sequenzlängenverteilungen des Zielcopolymers	35
5 Möglichkeiten der Verlängerung der Sequenzlängen	36

5.1 Auswahl des Reaktors und der Polymerisationstemperatur	36
5.2 Temperaturverhalten der Copolymerisationsparameter	36
5.3 Möglichkeit zur Verlängerung der Sequenzlängen durch Aufspaltung des Copolymers in zwei verschiedene binäre Copolymere	37
6 Untersuchungen der gegenseitigen Löslichkeit der durch die Trennung des ursprünglichen ternären Copolymere entstandenen Copolymere	41
6.1 Bestimmung des Löslichkeitsparameter von HEMA	41
6.2 Inkrementenverfahren nach Fedors zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter	42
6.3 Bestimmung der Löslichkeitsparameter der Copolymere	43
7 Untersuchungen der Sequenzlängenverteilung der beiden Copolymere mit HEMA als Vermittler	47
7.1 Berechnung des ersten, styrolreichen Copolymers	48
7.2 Berechnung des zweiten, n-BA-reichen Copolymers	50
8 Bestimmung der Copolymerisationsparameter im System HEMA - Styrol und HEMA - n-BA bei 180°C in tech. Xylol	52
8.1 Versuchsdurchführung	52
8.2 Bestimmung der Aufheizphase	53
8.3 Bestimmung der r-Parameter im System HEMA - Styrol	54
8.3.1 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Kohlenstoffgehalt	55
8.3.2 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Sauerstoffgehalt	55
8.3.3 Ergebnisse	56
8.3.4 Auswertung nach Kélen-Tüdös	57
8.4 Bestimmung der Copolymerisationsparameter im System HEMA - n-BA	60
8.4.1 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Kohlenstoffgehalt	60
8.4.2 Bestimmung des HEMA-Anteils im Copolymer über den Sauerstoffgehalt	61
8.4.3 Ergebnisse	61
8.4.4 Auswertung nach Kélen-Tüdös	63
9 Bestimmung des Copolymerisationsverhalten der Monomere bei 180°C	65

9.1 Monte-Carlo-Simulationen und Berechnungen mit den neuen Copolymerisationsparametern	67
9.1.1 Erste neue Berechnung	67
9.1.2 Zweite neue Berechnung	69
9.1.3 Dritte neue Berechnung	70
9.2 Zusammenfassung des Copolymerisationsverhaltens bei 180°C	72
10 Ermittlung der relativen "Radikalreaktivität"	73
10.1 Reaktivität des HEMA-Radikals	75
10.2 Reaktivität des Styrolradikals	75
10.3 Reaktivität des n-Butylacrylatradikals	75
10.4 Einbauwahrscheinlichkeit im Copolymer	76
11 Berechnung der darzustellenden Copolymere	76
11.1 Berechnung des styrolreichen Copolymers (harter Anteil)	76
11.2 Berechnung des n-butylacrylatreichen Copolymers (weicher Anteil)	79
11.3 Ergebnis der Berechnungen	81
12 Kinetische Untersuchungen von HEMA bei 60°C	81
12.1 Einleitung	81
12.1.1 Meßreihe 1	85
12.1.2 Meßreihe 2	88
12.1.3 Meßreihe 3	90
12.1.4 Meßreihe 4	92
12.2 Zusammenfassung der differentiellen kinetischen Auswertung	93
12.2.1 Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten	94
12.2.2 Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten	97
12.2.3 Fehlerdiskussion	97
12.3 Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten	98
12.3.1 Vergleich der Ergebnisse der Differentialmethode mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten	100
12.3.2 Bestimmung der Ordnung des Initiators	101
13 Untersuchungen der Polymerisation von HEMA bei 60°C in unterschiedlichen Lösungsmitteln	103
13.1 Versuche mit Dioxan als Lösungsmittel	103

13.2	Versuche mit DMF als Lösungsmittel	105
13.3	Versuche mit DMSO als Lösungsmittel	108
13.4	Versuche mit Xylol als Lösungsmittel	112
13.5	Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	113
14	Versuche bei 180°C in verschiedenen Lösungsmitteln	114
14.1	Untersuchungen der Initiatorabhängigkeit	117
14.2	Untersuchungen der Polymerisation in technischem Xylol	119
15	Simulation der Konzentration-Zeit-Kurven mit Hilfe des Simulationspaketes für Polymerreaktionen "Predici"	121
15.1	Simulation der Versuche mit niedriger Initiatorkonzentration	125
15.1.1	Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (niedrige Initiatorkonzentration)	126
15.1.2	Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (niedrige Initiatorkonzentration)	129
15.1.3	Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante (niedrige Initiatorkonzentration)	132
15.2	Simulation der Versuche mit mittlerer Initiatorkonzentration	134
15.2.1	Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (mittlere Initiatorkonzentration)	134
15.2.2	Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (mittlere Initiatorkonzentration)	137
15.2.3	Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante (mittlere Initiatorkonzentration)	138
15.3	Simulation der Versuche mit hoher Initiatorkonzentration	141
15.3.1	Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (hohe Initiatorkonzentration)	141
15.3.2	Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (hohe Initiatorkonzentration)	143
15.3.3	Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante (hohe Initiatorkonzentration)	145
15.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulationen	147
15.5	Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S	148
15.5.1	Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei	

niedriger Initiatorkonzentration	148
15.5.2 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration	151
15.5.3 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei hoher Initiatorkonzentration	152
15.6 Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeits- konstanten	154
16 Autoklavenversuche	155
16.1 Beschreibung des Reaktors	155
16.2 Beschreibung der Versuche im Autoklaven	159
16.3 Versuche mit Styrol als Hauptbestandteil	160
16.4 Versuche mit n-BA als Hauptbestandteil	162
16.5 Untersuchungen des hergestellten Lackes	164
16.6 Zusammenfassung der Reaktorversuche	165
17 Diskussion	165
18 Experimenteller Teil	169
18.1 Reinigung der Lösungsmittel und der Monomere	169
18.2 Aufbereitung der Polymerproben	169
18.3 Gaschromatografische Untersuchungen	169
18.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)	170
18.5 Dampfdruckosmometrie	170
18.6 Kernresonanzspektroskopie	170
18.7 Elementaranalyse	170
19 Anhang	171
19.1 Reaktionsdurchführung	171
19.2 Beschreibung des Meßdatenerfassungssystems	172
19.3 Programme	177
19.3.1 Programm zur Aufnahme der Meßdaten: Waagetem.bas	177
19.3.2 Programm zur Simulation von Kettenausschnitten und Berechnung der Copolymerzusammensetzung: Copofor2.exe	178
19.3.3 Programm zur Ermittlung der Monomierzusammensetzung aus der Copolymerzusammensetzung: Neudata.exe	183
20 Literatur	187

1 Zusammenfassung

Mit Unterstützung von Simulationen wurde ein Acrylat-Copolymer hergestellt, welches neue Strukturmerkmale (hart/weich Segmente) aufweist. Das radikalisch in tech. Xylol dargestellte Copolymer sollte aus den Monomeren Styrol (S), n-Butylacrylat (n-BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure (AS) bestehen. Da der Anteil an Acrylsäure im Copolymer sehr gering ist, wurde dieses Monomer bei den weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Das herzustellende Copolymer sollte eine möglichst große mittlere Sequenzlänge der Monomeren Styrol und n-BA besitzen. Zusätzlich sollte eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und ein niedriges Molekulargewicht ($M_n < 3000 \text{ g/mol}$) erzielt werden.

Zu Beginn wurden die Copolymerisationsparameter aus Literaturdaten ermittelt. Anhand eines selbst geschriebenen Programmes (Copofor2.EXE) können sowohl das Copolymerisationsverhalten bei differentiellen Umsatz, als auch die Übergangswahrscheinlichkeiten bequem bestimmt werden. Mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten ist es möglich, die für die Materialeigenschaft des herzustellenden Copolymers wichtige Sequenzkettenlängenverteilung schnell und einfach zu bestimmen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden dabei aus den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung ermittelt. Zur Illustration des Copolymers werden zusätzlich mit diesem Programm Kettenausschnitte mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode simuliert. Ein zweites Programm (Neudata.EXE) bestimmt die Monomerzusammensetzung der Reaktionslösung aus der Copolymerzusammensetzung.

Anschließend wurde die Homoübergangswahrscheinlichkeit bzw. die mittlere Sequenzkettenlänge eines beliebigen Copolymers in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung, den Copolymerisationsparametern und des Produktes der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$ dargestellt, um den Einfluß dieser Parameter auf die Sequenzkettenlänge zu quantifizieren.

Es stellte sich heraus, daß die Sequenzen der Monomere des zu synthetisierenden Copolymers, bedingt durch die vorgegebenen relativ kleinen Copolymerisationsparameter, nur sehr kurz werden. Besonders die beiden Monomere n-BA und Styrol neigen bei niedrigen Temperaturen zu einem "alternierenden" Einbau im Copolymer.

Es wurde daher nach anderen Möglichkeiten der Sequenzverlängerung gesucht. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und durch das Auftrennen des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere wurde das Ziel der Herstellung eines Produktes mit besonderen Strukturmerkmalen erreicht. Um die geforderte gute Löslichkeit der beiden Copolymere ineinander zu erhalten, standen verschiedene Möglichkeiten, wie die Copolymerzusammensetzung und die Art des Lösungsvermittlers zur Verfügung. Eine besonders gute gegenseitige Löslichkeit der Copolymere ergab sich, wenn das HEMA in beiden Copolymeren als Löslichkeitsvermittler dient. Durch diese Maßnahme konnte die mittlere Sequenzlänge der beiden ineinander löslichen Copolymere wesentlich verlängert werden.

Nach Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei einer Temperatur von 180°C nach Kélen-Tüdös, wurden die Sequenzlängenverteilungen der beiden Copolymere berechnet. Anschließend erfolgte die Bestimmung der relativen "Radikalaktivität" der Monomere, um das Copolymerisationsverhalten dieser Monomere beschreiben zu können.

Da kinetische Daten des Monomers HEMA nur unvollständig bzw. widersprüchlich vorlagen, wurden bei 60°C kinetische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Auswertung kam die Differentialmethode und die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten. Die kinetischen Untersuchungen ergaben, daß das HEMA nach der idealen kinetischen Polymerisationsgleichung polymerisiert, wenn eine Lösungspolymerisation auftritt. Es lies sich insbesondere kein unerwünschter Gel- oder Glaseffekt nachweisen, welche das Polymerisationsverhalten in einer unerwünschten Art und Weise beeinträchtigt hätten. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden gegen die Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösungsmittel aufgetragen, wobei mit steigender Dielektrizitätskonstante eine leichte Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt:

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante DK	Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante [L·mol ^{-0,5} ·sec ⁻¹]
Dioxan	2,21	$6,35 \cdot 10^{-4}$
Ethanol	24,3	$9,24 \cdot 10^{-4}$
DMF	36,71	$1,06 \cdot 10^{-3}$
DMSO	48,9	$(2,43 \cdot 10^{-3})$ eventuell höhere Initiatorzerfallsgeschwindigkeit
Xylol	2,4	Fällungspolymerisation

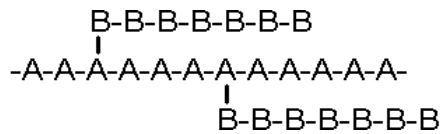
Tab. 1.1: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Hydroxyethylmethacrylat bei 60°C, Initiator: Dilaurylperoxid

Weitere kinetische Versuche bei 180°C in verschiedenen Lösungsmitteln (Tetrahydro-naphtalin, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Diphenylmethan, Decalin, Diphenylether, Ethylbenzol, o-Xylol und p-Xylol) zeigten, daß bei diesen hohen Temperaturen Übertragungsreaktionen eine wichtige Rolle bei der Polymerisation spielen. Es stellte sich dabei heraus, daß die meisten in Betracht kommenden Lösungsmittel für eine kinetische Untersuchung durch einen extrem hohen Anteil an Übertragungsreaktionen ungeeignet sind. Als ideales Lösungsmittel für kinetische Versuche bei 180°C zeichnet sich Diphenylether aus, zumal hier keine Übertragungsreaktionen auftreten. Als Lösungsmittel mit hoher Übertragungstendenz erwiesen sich statt dessen Diphenylmethan und Ethylbenzol, wobei letzteres auch im technischen Xylol vorhanden ist. Die kinetischen Versuche bei 60°C in Ethanol wurden anschließend auch mit dem Simulationsprogramm "PREDICI" integral ausgewertet, um weitere Aussagen über das Polymerisationsverhalten zu erhalten.

Die beiden darzustellenden Copolymere wurden anschließend in einer Kleintechnikums-anlage bei Temperaturen von 165°C - 210°C und Verweilzeiten von 7 bis 35 Minuten in tech. Xylol bzw. Ethylbenzol synthetisiert. Als Initiator für die Polymerisation erwies sich das Di-*tert*-butylperoxid als ideal. Durch Mischung der so in der Kleintechnikums-anlage hergestellten Copolymere wurde der gewünschte Lack hergestellt und anschließend untersucht. Der hergestellte Lackrohstoff erwies sich als kratz- und schlagfest, was auf die neuen Strukturmerkmale zurückzuführen ist.

2 Einleitung

Kunststoffe sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken, da sie in allen Bereichen des Lebens eingesetzt werden. Um die aus Kunststoffen bestehenden Produkte immer weiter zu verbessern, sind neuartige Hochleistungspolymere erforderlich. Diese können sowohl durch neue Monomere, als auch durch Copolymerisation oder Mischung von bekannten Homopolymeren (Polymerblends) erhalten werden. In vielen Fällen ist eine Mischung von reinen Homopolymeren allerdings nicht sinnvoll, da die Homopolymere im allgemeinen nur sehr schlecht ineinander löslich sind. So haben Polymermischungen häufig schlechte chemische und physikalische Eigenschaften. Ein weitere Möglichkeit der Herstellung solcher Hochleistungskunststoffe mit besonders günstigen Eigenschaften ist es, bei der Herstellung der Polymere nicht nur von einem Monomer auszugehen, sondern verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren zu lassen. Das entstehende Copolymer ist dabei keine Mischung aus den ursprünglichen Homopolymere, sondern ein vollkommen neues Produkt, welches die ursprünglichen Eigenschaften der Homopolymere zum Teil wesentlich verbessert. Die Eigenschaften dieser Copolymere unterscheiden sich somit wesentlich von den Eigenschaften eines Gemisches der Homopolymere. Bei der Darstellung der Copolymere ist zu beachten, daß sich die Kinetik der Copolymerisation wesentlich von der Kinetik der Homopolymerisation unterscheiden kann. So gibt es Fälle, bei denen Monomere nicht oder nur schwer homopolymerisieren, obwohl sie leicht miteinander copolymerisieren. Im allgemeinen ist es so, daß sich die Zusammensetzung des entstehenden Copolymers wesentlich von der Zusammensetzung des Ausgangsmonomeregemisches unterscheidet. Es ist zu beachten, daß das Eigenschaftsprofil eines Copolymers nicht nur von den verwendeten Monomeren, der Molmasse bzw. der Molmassenverteilung bestimmt wird, sondern auch vom Aufbau des Copolymers. Deshalb können Copolymere, obwohl sie aus den gleichen Monomeren aufgebaut sind, unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. Man unterscheidet folgende Arten von Copolymeren:

Block - Copolymer:**Alternierendes Copolymer:****Statistisches Copolymer:****Pfropf-Copolymer:**

oder Mischungen dieser Möglichkeiten.

Während man bei der ionischen bzw. koordinativen Copolymerisation durch Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen die Copolymere leicht maßschneidern kann, ist ein gezielter Aufbau solcher Copolymere mit einer vorgegebenen Sequenzlängenverteilung mittels radikalischer Polymerisation wesentlich schwieriger. Da es aber viele für die Copolymerisation geeignete Monomere (z.B. 2-Hydroxyethylmetacrylat) gibt, welche sich nicht ionisch bzw. koordinativ polymerisieren lassen, wird vielfach versucht, durch Einstellung der Reaktionsbedingungen oder Zugabe dritter Komponenten die Copolymerisation in die gewünschte Richtung zu lenken. Bei der Herstellung eines statistischen Copolymers, welches bevorzugt bei der radikalischen Copolymerisation entsteht, ist dabei zu beachten, daß die Monomereinheiten entlang der Kette nicht zufällig bzw. regellos angeordnet sind. Es können hierbei z.B. Aussagen über die Verteilung der Sequenzen gemacht werden. Dabei bewegt man sich zwischen zwei Grenzwerten, den Blockcopolymeren und den alternierenden Copolymeren, wobei die mittlere Sequenzlänge im alternierenden Copolymer 1 ist. Durch die Wahl von Reaktionsparametern wie Temperatur, Lösungsmittel und Monomerenverhältnis kann nun versucht werden, die gewünschte Struktur bzw. Eigenschaft des Copolymers zu erzielen.

3 Aufgabenstellung

Mit Unterstützung von Computersimulationen sollte ein neuartiges Acrylat-Copolymer hergestellt werden, das neue Strukturmerkmale aufweist. Als neue Strukturmerkmale sollten definierte Hart- (Styrol) und Weichsegmente (n-BA)- im Copolymer mit einer vorgegebenen Anzahl an statistisch verteilten Hydroxygruppen vorliegen. Die im Copolymer erzeugten Segmente sollten dabei eine möglichst große mittlere Sequenzlänge haben. Diese besonderen Merkmale sollten dabei die Produkteigenschaften, wie z.B. die Kratz- und Schlagfestigkeit des zu erzeugenden Lackes, wesentlich verbessern. Zusätzlich war eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und ein möglichst niedriges Molekulargewicht gefordert, um eine möglichst geringe Viskosität des Produktes zu erhalten. Das radikalisch zu verfertigende Copolymer sollte aus den Monomeren Styrol (S), n-Butylacrylat (n-BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure bestehen. Es galt somit, eine reaktionstechnische Verfahrensweise zur Produktion solch eines Copolymers auf Basis reaktionskinetischer Daten zu entwickeln. Im einzelnen waren folgende Parameter zu berücksichtigen:

- Der Styrolanteil als hartes Segment sollte mindestens 25 Ma-% betragen. Die optimale Konzentration an Styrol liegt bei 40 - 45 Ma-%.
- Die Hydroxyzahl und die Säurezahl sollten zwischen 120 und 150 mg KOH/g bzw. zwischen 10 und 20 mg KOH/g Festharz liegen.
- Die mittlere Sequenzlänge von Styrol und n-BA sollte so hoch wie möglich sein.
- Der Dispersionsindex sollte möglichst kleiner als 2 sein.
- Das Zahlenmittel sollte sehr niedrig sein, möglichst unter 3000 g/mol.
- Die Konzentration des Copolymers in der Reaktionslösung sollte 60 - 70 Ma-% betragen.
- Als Lösungsmittel stehen tech. Xylol, Butylacetat, und Butanol zur Auswahl.
- Als Initiatoren sollten Peroxide wie Di-*tert*-butylperoxid eingesetzt werden.
- Das Copolymer sollte halogen-, schwefel-, stickstoff- und initiatorfrei sein.
- Die Polymerisationstemperatur sollte zwischen 140°C und 180°C liegen.

4 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung und Berechnung der Sequenzlängenverteilung über die Copolymerisationsparameter

4.1 Ermittlung der Monomerkonzentrationen

Zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Monomere im Copolymer im Rahmen der vorgegebenen Grenzen müssen die physikalischen Daten dieser Verbindungen bekannt sein. Diese sind:

Styrol:	M: 104,15 g/mol; Dichte: 0,91 g/ml; Sdp.: 145°C
n-BA:	M: 128,17 g/mol; Dichte: 0,90 g/ml; Sdp.: 148°C
HEMA:	M: 130,14 g/mol; Dichte: 1,073 g/ml; Sdp.: 67°C (3,5 hPas)
Acrylsäure:	M: 72,06 g/mol; Dichte: 1,05 g/ml; Sdp.: 141°C

Zur Bestimmung der Konzentration an HEMA im Copolymer wird die Hydroxyszahl benötigt. Die Hydroxyszahl gibt an, wieviel mg Kaliumhydroxid (KOH) den, in 1 g Polymer vorhandenen, freien Hydroxygruppen äquivalent sind. Zur Berechnung der HEMA-Konzentration wurde zuerst ermittelt, wieviel mmol 120 bzw. 150 mg Kaliumhydroxid äquivalent sind (siehe Aufgabenstellung). Die Molmasse von Kaliumhydroxid beträgt 56,11 g/mol. In 1 g Copolymer müssen daher 2,14 bis 2,67 mmol HEMA enthalten sein. Dies entspricht 0,278 bis 0,347 g HEMA pro g Copolymer.

Die Konzentration an Acrylsäure kann aus der Säurezahl errechnet werden. Die Säurezahl gibt an, wieviel mg KOH von 1 g Polymer verbraucht werden. Zur Neutralisation von 10 bis 20 mg Kaliumhydroxid werden 0,18 bis 0,36 mmol Acrylsäure benötigt. 1 g Copolymer sollte daher also 0,013 bis 0,026 g Acrylsäure erhalten.

Die Menge an n-BA im Copolymer ergibt sich aus der Differenz der übrigen Copolymeren zu 100 %.

	Styrol	HEMA	Acrylsäure	n-BA
Konzentrationsverhältnis	25 - 45 - 50	27,8 - 34,7	1,3 - 2,6	12,7 - 45,9

Tab. 4.1.1: Erwünschte Konzentrationsverhältnisse im Zielcopolymer in Ma-%

Umgerechnet in Molprozent (Mol-%) ergeben sich folgende Werte:

	Styrol	HEMA	Acrylsäure	n-BA
Konzentrationsverhältnis	29 - 50 - 54	25,8 - 30,3	2,2 - 4,1	11,2 - 43,1

Tab. 4.1.2: Erwünschte Konzentrationsverhältnisse im Zielcopolymer in Mol-%

4.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus Literaturdaten

Der Aufbau eines Copolymers in den vorgegebenen Konzentrationsverhältnissen kann anschaulich dargestellt werden, wenn die Copolymerisationsparameter (r -Parameter) des Systems bekannt sind. Die Copolymerisationsparameter für das bearbeitete System können größtenteils aus dem Polymerhandbook /1/ entnommen werden. Abb. 4.2.1 zeigt, für welche Temperaturen und Systeme in der Literatur hier Copolymerisationsparameter publiziert wurden. Wie erkennbar, ist die Datenhäufigkeit unterschiedlich groß.

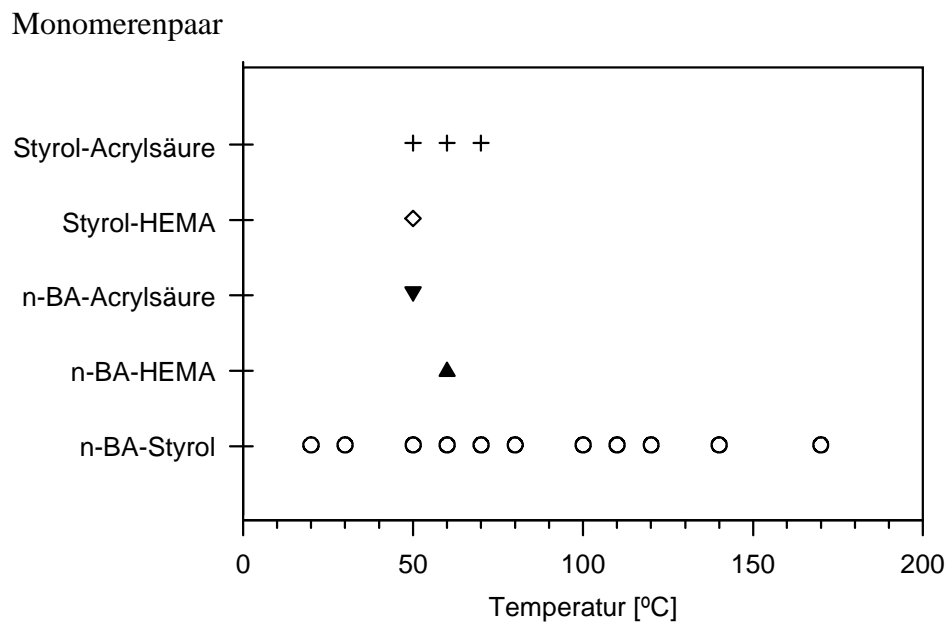


Abb. 4.2.1: Temperaturen, bei denen in der Literatur Copolymerisationsparameter für einzelne Monomerenpaare bestimmt wurden

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter des Systems Styrol / n-BA, für das eine größere Zahl von Meßdaten vorliegen.

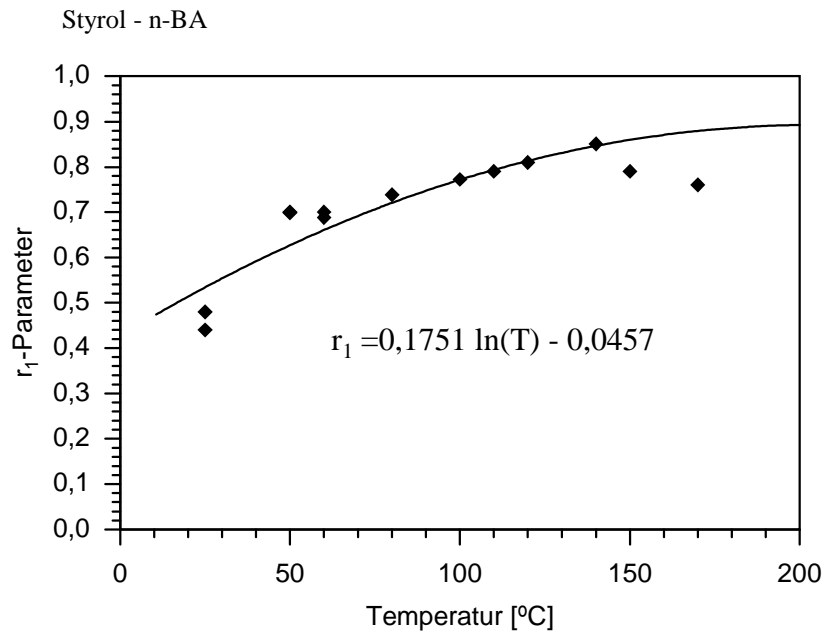


Abb. 4.2.2: Temperaturabhängigkeit des r_1 -Wertes des Systems Styrol - n-BA /2,3,4,5,6,7,8,9,10/

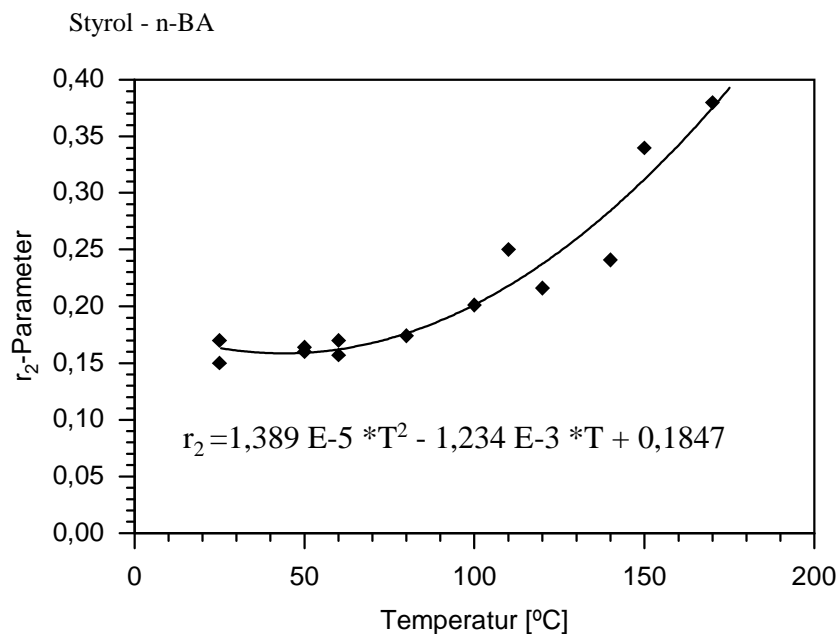


Abb. 4.2.3: Temperaturabhängigkeit des r_2 -Wertes des Systems Styrol - n-BA /2,3,4,5,6,7,8,9,10/

Für beide Parameter lassen sich geschlossene Temperaturkurven entwickeln.

Für die Temperaturabhängigkeiten im Systems Styrol - HEMA ergeben sich nur Diagramme für verschiedene Lösungsmittel. Der Wert "errechnet" bedeutet, daß dieser Wert nicht präparativ bestimmt worden ist, sondern daß dieser Punkt über das Q/e - Schema abgeschätzt wurde /3/.

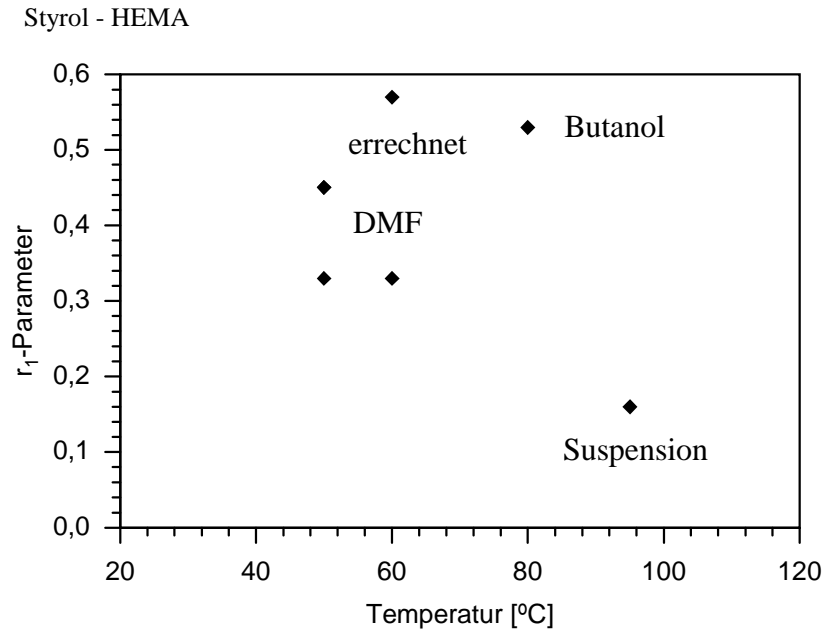


Abb. 4.2.4: Temperaturabhängigkeit des r_1 -Wertes des Systems Styrol - HEMA /3,11,12,13/

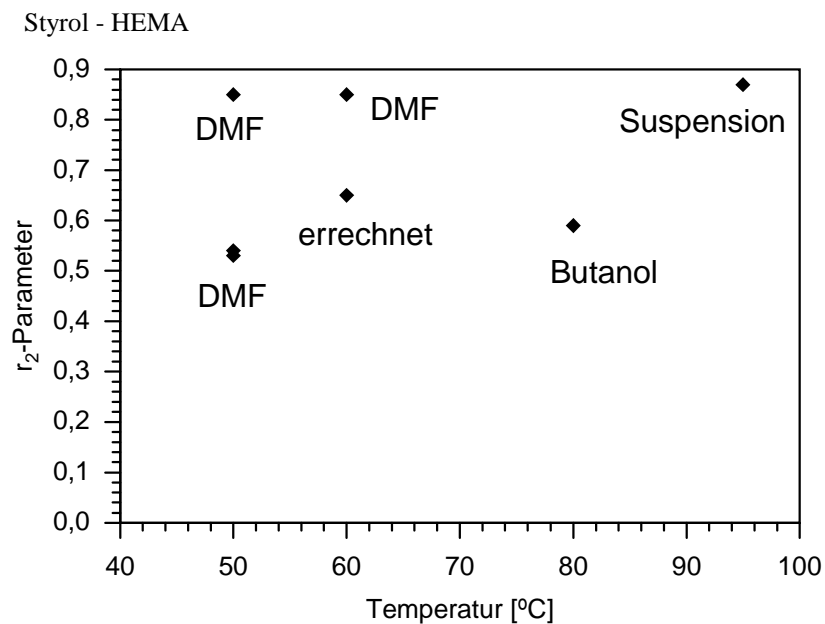


Abb. 4.2.5: Temperaturabhängigkeit des r_2 -Wertes des Systems Styrol - HEMA /3,11,12,13/

Aus den Diagrammen für das System Styrol - HEMA läßt sich kein einheitliches Temperaturprofil erkennen, da die Werte zu stark streuen. Die Copolymerisationsparameter der übrigen Monomerkombinationen sind in den folgenden Abbildungen als x- bzw. als y-Achse angegeben, da die Parameter nur bei wenigen Temperaturen gemessen wurden. Die Meßdaten sind, falls eine Temperatur in der Literatur angegeben wurde, mit diesen bezeichnet.

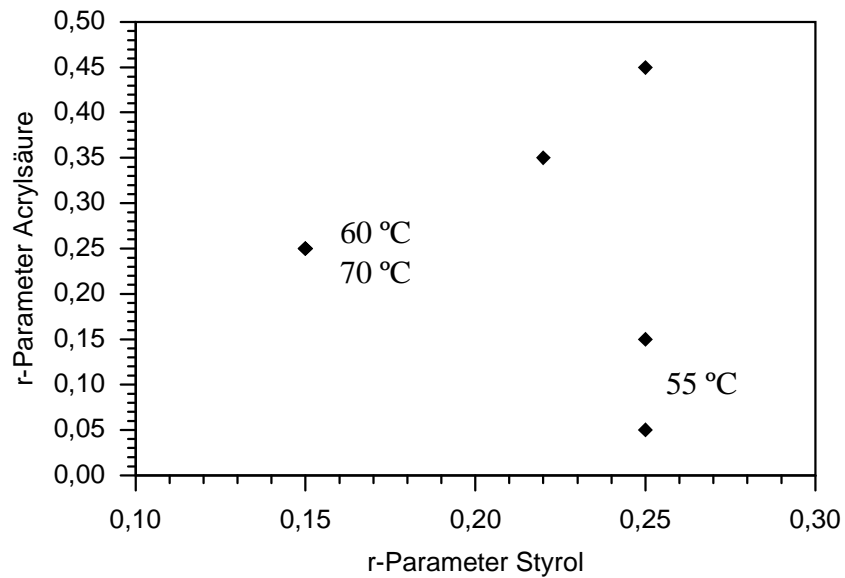


Abb. 4.2.6: Copolymerisationsparameter des Systems Styrol - Acrylsäure /5,14,15,16/

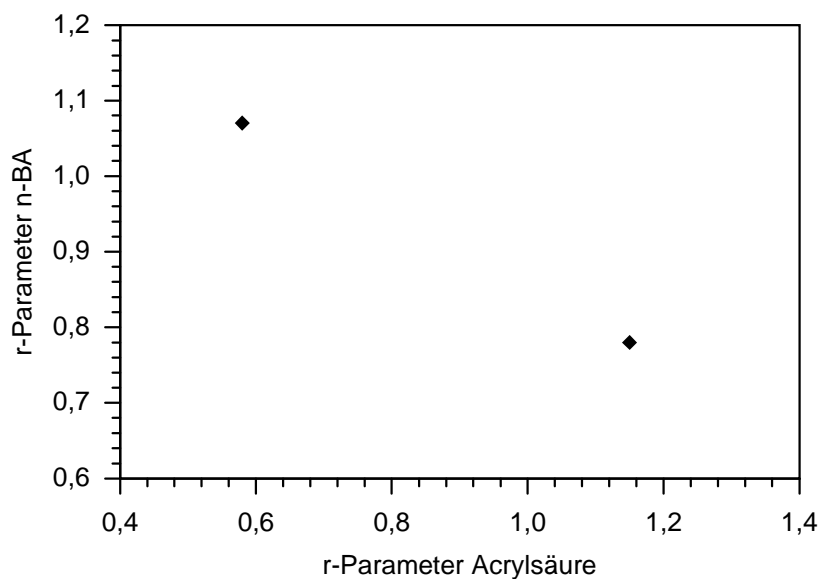


Abb. 4.2.7: Copolymerisationsparameter des Systems Acrylsäure - n-BA /17,18/

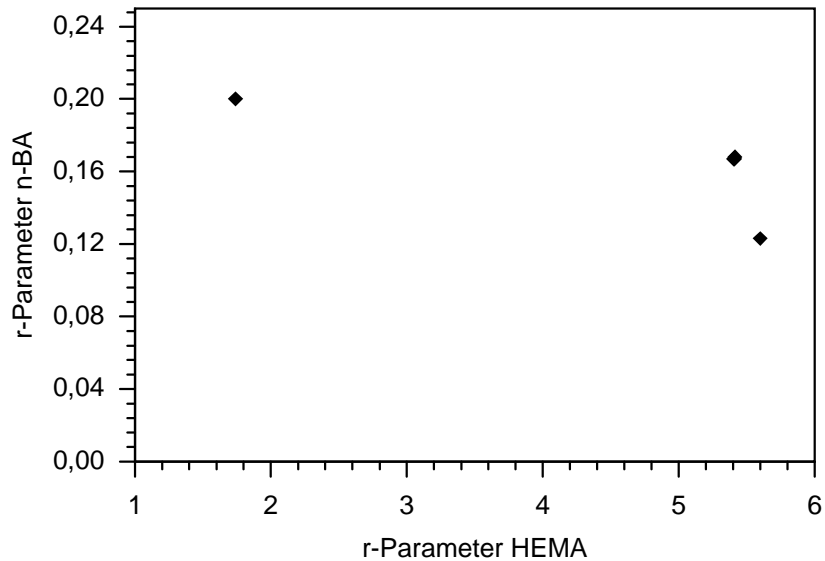


Abb. 4.2.8: Copolymerisationsparameter des Systems HEMA - n-BA /19,20/

Diese Werte sind nur von begrenztem Nutzen, da keine einheitlichen Messungen in Bezug auf eine Temperatur- bzw. eine Lösungsmittelabhängigkeit vorliegen.

Da für das System von Acrylsäure - HEMA keine Literaturwerte vorlagen, wurden die Copolymerisationsparameter aus dem Q/e - Schema /1/ errechnet.

	Q	e
HEMA	1,78	- 0,39
Acrylsäure	0,83	0,88

Tab. 4.2.1: Q- und e- Parameter für die Monomere HEMA und Acrylsäure

Die Formeln zur Berechnung der Copolymerisationsparameter über das Q/e - Schema lauten:

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \cdot e^{-(e_1 \cdot (e_1 - e_2))} \text{ bzw. } r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \cdot e^{-(e_2 \cdot (e_2 - e_1))} \quad (1, 2)$$

Daraus ergeben sich nach Einsetzen der Größen folgende Copolymerisationsparameter für das System HEMA - Acrylsäure:

$$r_{HEMA-AS} = \left(\frac{1,78}{0,83} \right) \cdot e^{-(-0,39(-0,39-0,88))}$$

$$r_{HEMA-AS} = 1,31$$

bzw. für das System Acrylsäure - HEMA.

$$r_{AS-HEMA} = \left(\frac{0,83}{1,78} \right) \cdot e^{-(0,88(0,88-(-0,39)))}$$

$$r_{AS-HEMA} = 0,15$$

Aus den in der Literatur /1/ angegebenen Copolymerisationsparametern wurden, um einen durchschnittlichen Wert zu erzielen, die arithmetischen Mittelwerte gebildet. Es ergaben sich so bei ~ 60°C folgende Werte, die zur Berechnung des Aufbaus des Copolymers bei der vorher bestimmten Copolymerzusammensetzung verwendet werden können:

Copolymerisationsparameter	Styrol	n-BA	HEMA	Acrylsäure
Styrol	—	0,63	0,48	0,15
n-BA	0,155	—	0,168	0,91
HEMA	0,64	5,414	—	1,31
Acrylsäure	0,25	1,31	0,154	—

Tab. 4.2.2: Copolymerisationsparameter bei ~ 60°C /1/

4.3 Berechnung der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Kette

Mit Hilfe der Copolymerisationsparameter läßt sich die Copolymerzusammensetzung bei differentiellem Umsatz mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung errechnen.

$$f = \frac{1 + r_1 \cdot F}{1 + \frac{r_2}{F}} \quad (3)$$

Darin ist f das Verhältnis der molaren Anteile der Monomere im Copolymer und F das Verhältnis der molaren Anteile der Monomere in der Reaktionsmischung, bei der das Copolymer mit dem Verhältnis f entsteht.

$$f = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{und} \quad F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3 \text{ a, b})$$

Da bei mehr als zwei Comonomeren die Berechnung über die Copolymerisationsgleichung schwierig und fehleranfällig wird, wurden die Copolymerzusammensetzungen mit Hilfe von Markov-Ketten bestimmt.

Die Markov-Kette [21,22] ist ein Begriff aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Sie beschreibt den Übergang zwischen zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Zuständen eines beliebigen Systems. Ist die Wahrscheinlichkeit des Übergang eines Systems vom k -ten Zustand in den $(k+1)$ -ten Zustand unabhängig vom k -ten Zustand, spricht man von einer Markov-Kette 0. Ordnung. Es liegt hier eine Bernoulli-Statistik vor. Ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom k -ten Zustand in den $(k+1)$ -ten Zustand nur abhängig vom k -ten Zustand, spricht man von einer Markov-Kette 1. Ordnung. Liegt eine Abhängigkeit vom k -ten und vom $(k-1)$ -ten Zustand vor, spricht man von einer Markov-Kette 2. Ordnung. Entsprechendes gilt für Markov-Ketten höherer Ordnung. Die Markov-Ketten sind somit zur Beschreibung von Copolymerisationen geeignet, bei denen der Einbau von Monomereinheiten von vorherigen Kettengliedern abhängig ist. Da bei vielen Copolymerisationen der Einfluß vorletzter Kettenglieder auf den Einbau von Monomeren vernachlässigbar ist, sind bei Copolymerisationen mit mehr als zwei Monomeren Markov-Ketten eine große Hilfe zur Bewältigung von Berechnungen. Um die Berechnung zu automatisieren, wurde ein Computerprogramm für MS-DOS-kompatible Systeme geschrieben (CopoFor2.exe), welches aus den Copolymerisationsparametern und den Eingangskonzentrationen die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet und dann mit Hilfe der Markov-Kette die Copolymerzusammensetzung bestimmt. Zusätzlich wurden anhand der

Übergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode exemplarische Copolymerkettenausschnitte aufgezeichnet. An diesen ist der ungefähre Kettenaufbau zu erkennen. Da die Konzentration an Acrylsäure sehr niedrig ist, wurde sie bei den Simulationen nicht mit berücksichtigt.

4.3.1 Beschreibung des Programmes "Copofor2.exe" zur Simulation und Berechnung einer Copolymerisation

Das Programm für MS-DOS kompatible Systeme berechnet Kettenausschnitte einer differentiellen Copolymerisation mit drei verschiedenen Monomeren. Das Programm beginnt mit der Abfrage der Namen der drei Monomere, der verschiedenen Copolymerisationsparameter (r_{12} ; r_{13} ; r_{21} ; r_{23} ; r_{31} ; r_{32} , bei mehr als zwei Comonomeren werden zwei Indizes für die Copolymerisationsparameter gebraucht) und der Molenbrüche der Monomere in der Monomerlösung. Es können auch Monomerkonzentrationen eingegeben werden, da das Programm diese intern in Molenbrüche umrechnet. Für die Monte-Carlo-Simulation wird noch eine Zufallszahl (Random-Link) benötigt, welche zur Initialisierung des Zufallszahlengenerators dient. Anschließend werden die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet. Für die Homoübergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$P_{XX} = \frac{\text{KonzX}}{\text{KonzX} + \frac{\text{KonzY}}{r_{xy}} + \frac{\text{KonzZ}}{r_{xz}}} \quad (4)$$

Für die Kreuzübergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$P_{XY} = \frac{\text{KonzY}}{\text{KonzX} \cdot r_{xy} + \text{KonzY} + \frac{r_{xy}}{r_{xz}} \cdot \text{KonzZ}} \quad (5)$$

wobei x, y und z die einzelnen Monomere bezeichnen. Nach Ausgabe der Übergangswahrscheinlichkeiten müssen diese noch für die Monte-Carlo-Simulation aufbereitet werden. Für eine wachsende Kette mit z.B. einem Radikal vom Typ 1 ergibt sich nun

folgende Aufbereitung: Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit dem Faktor 10000 multipliziert. Nach der Bestimmung des 1. Moleküls für die Monte-Carlo-Simulation (Startmolekül), anhand der Konzentrationsverhältnisse in der Monomermischung und der Berechnung einer Zufallszahl aus dem vorher abgefragten Random-Link, beginnt nun die eigentliche Monte-Carlo-Simulation zur Erzeugung eines Ausschnitts einer Copolymerkette. Die erzeugte Zufallszahl (eine Zahl zwischen 1 und 10000) wird nun mit der Übergangswahrscheinlichkeit p_{11} verglichen. Ist sie kleiner oder gleich, wird das Monomer 1 eingebaut, ist sie größer, erfolgt eine Verzweigung des Programmes. Nun wird die Zufallszahl mit der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten (p_{11} und p_{12}) verglichen. Ist die Zufallszahl nun kleiner oder gleich dieser Summe, wird das Monomer 2 eingebaut, ist sie größer, erfolgt der Einbau von Monomer 3. Mit Radikalen der anderen Typen wird analog verfahren. Mit jeder neuen Zufallszahl wird der Kettenausschnitt verlängert. Es werden so 10 Copolymermoleküle der Kettenlänge 80 erzeugt, wobei allerdings nur die letzten 64 Kettenglieder angezeigt werden, da die ersten 16 Kettenglieder nur zur Einstellung des Copolymerisationsgleichgewichtes dienen. Das durch die Monte-Carlo-Simulation erhaltene Copolymerverhältnis wird angezeigt. In einem weiteren Programmteil wird das Copolymerisationsverhältnis mit Hilfe der Markov-Kette errechnet und zum Vergleich ebenfalls angezeigt. Die erhaltenen Daten werden zusätzlich in einer Datei mit dem Namen "ter1.dat" gespeichert, um sie auszuwerten bzw. auszudrucken. Nach der Abfrage für eine erneute Berechnung, bei der man sich die erneute Eingabe der Copolymerisationsparameter und der Monomernamen erspart, kann das Programm beendet werden. Mit diesem Programm läßt sich eine ternäre Copolymerisation berechnen, wenn die Monomermolenbrüche in der Monomerlösung und die Copolymerisationsparameter bekannt sind. Um aus einer gegebenen Polymerzusammensetzung die Monomermolenbrüche in der Reaktionslösung zu berechnen, ist ein zusätzliches Programm notwendig.

4.3.2 Berechnung der Monomermolenbrüche aus der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Markov-Ketten über das dem Programm "Neudata.exe"

Die analytische Berechnung der Monomermolenbrüche in der Monomerlösung aus der dazugehörigen Copolymerzusammensetzung ist bei Systemen mit mehr als zwei Comonomeren sehr aufwendig und fehleranfällig, da man für jedes Monomer die jeweiligen Differentialgleichungen, welche die Monomerabnahme beschreiben, simultan lösen muß. Bei Copolymeren, welche aus mehr als drei miteinander polymerisierten Monomeren bestehen, ist eine analytische Berechnung so gut wie ausgeschlossen. Auch hier haben sich die Markov-Ketten als Hilfe erwiesen. Die Berechnung erfolgt normalerweise durch n-fache Multiplikation der Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten, wobei n gegen unendlich geht. Dies ist analytisch nicht rückführbar. Das Problem löst das Programm "Neudata.exe" für MS-DOS kompatible Systeme, indem es die Monomerzusammensetzung aus der Copolymerzusammensetzung mit Hilfe der Copolymerisationsparameter abgleicht. Das Programm kann, je nach Bedarf, auf die Berechnung von beliebig vielen Comonomeren erweitert werden. Zuerst wird der Benutzer nach den Monomernamen, den Copolymerisationsparametern und der Copolymerisationszusammensetzung der einzelnen Komponenten im Copolymer gefragt. Darauf erfolgt die Berechnung der einzelnen Monomerzusammensetzungen. Dabei wird zuerst die Copolymerzusammensetzung als Startwert für die Monomerzusammensetzung festgelegt. Mit dieser wird anschließend mit Hilfe der Markov-Kette die Copolymerzusammensetzung ausgerechnet und mit der vorher eingegebenen Copolymerzusammensetzung verglichen. Wird eine größere Abweichung festgestellt ($>1\%$), wird der vorher abgeschätzte Monomermolenbruch um 0,5% erhöht bzw. erniedrigt. Bei kleineren Abweichungen ($>0,01\%$) wird der Monomermolenbruch dann nur um 0.01% erhöht bzw. erniedrigt. Da sich die Monomermolenbrüche, besonders bei sehr großen bzw. sehr kleinen Copolymerisationsparametern, gegenseitig beeinflussen und sich nur langsam den gesuchten Werten annähern, muß die Schleife sehr häufig durchlaufen werden (5000 mal). Zum Schluß wird das Ergebnis mit der daraus resultierenden Copolymerzusammensetzung angezeigt. Dadurch kann der Benutzer des Programmes sofort erkennen, ob die Annäherung erfolgreich war. Die erhaltenen Daten werden zusätzlich in der Datei "Neudata.dat" gespeichert und können somit später eingesehen werden. Das mit den Programmen beschriebene Copolymerverhalten läßt sich mit Hilfe eines Dreiecksdiagramms darstellen.

4.3.3 Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens der drei Monomere HEMA, Styrol und n-BA bei differentiellem Umsatz im Dreiecksdiagramm

Die durch die Computerberechnungen erhaltenen Daten können in einem Dreiecksdiagramm aufgetragen werden. Die Copolymerisation wird als Pfeil dargestellt, wobei die Monomermolenbrüche als Pfeilanzug und das dazugehörige Copolymer als Pfeilspitze dargestellt wird. Nachfolgend ist das Dreiecksdiagramm für die Komponenten HEMA, Styrol und n-BA bei differentiellem Umsatz aufgetragen. Es fällt auf, daß sich das System immer zu niedrigeren BA-Anteilen und zu höheren HEMA- und Styrolanteilen als in der Ausgangsmischung vorhanden, hin bewegt.

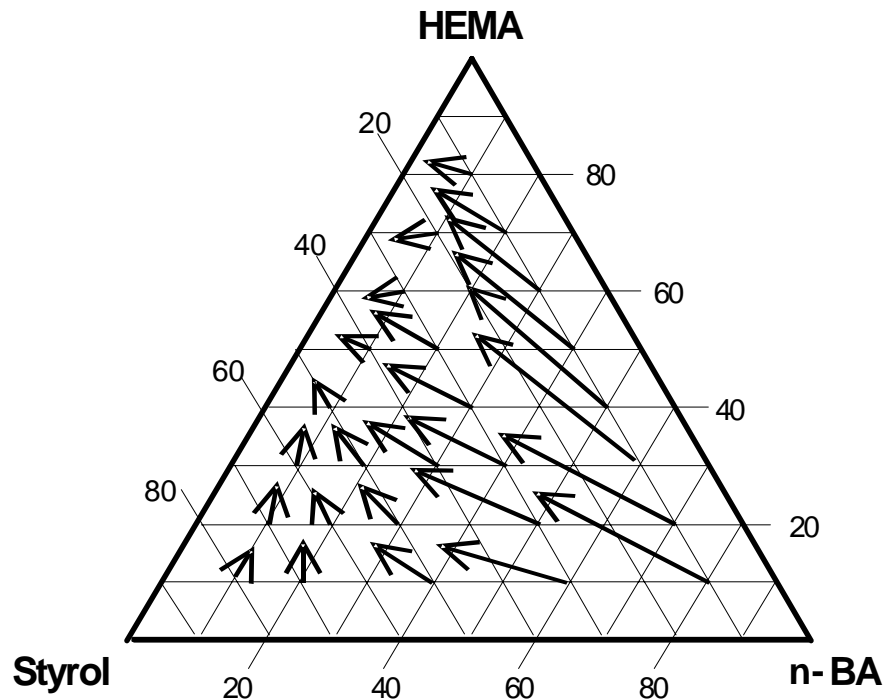


Abb. 4.3.3.1: Dreiecksdiagramm für die Copolymerisation von HEMA, Styrol und n-BA bei Verwendung der Copolymerisationsparameter aus Tab 4.2.2 ($T \sim 60^{\circ}\text{C}$)

Bei hohen n-BA-Konzentrationen finden sich besonders lange Pfeile. In diesen Fällen unterscheidet sich die Copolymerzusammensetzung stark von dem Monomermolenbruch, was auf die niedrigen Copolymerisationsparameter von n-BA gegenüber HEMA und Styrol zurückzuführen ist.

Um die geforderten neuen Strukturmerkmale mit möglichst definierten Hart- (Styrol) und Weichsequenzen (n-BA) im Copolymer zu erhalten, ist eine Betrachtung der einzelnen Sequenzlängen nötig. Ein Copolymer, welches möglichst lange Sequenzen aufweist, enthält auch die gewünschten großen weichen bzw. großen harten Domänen. Da die Sequenzlängen von der Homoübergangswahrscheinlichkeit abhängen, sollte diese möglichst groß sein. Hierzu ist das Verständnis der Abhängigkeit der Häufigkeitsverteilung der Sequenzlängen von den Homoübergangswahrscheinlichkeiten, den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung notwendig.

4.3.4 Abschätzung der Homoübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung und von den Copolymerisationsparametern

Zur Beschreibung der Sequenzlängen /22/ wird die Homoübergangswahrscheinlichkeit benutzt, da sie sich hierfür gut eignet. Die mittlere Sequenzlänge eines Segmentes vom Typ 1 läßt sich nun durch die nachstehende Gleichung ermitteln

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}}, \quad (6)$$

wobei die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} bei einer ternären Copolymerisation wie folgt berechnet werden kann:

$$p_{11} = \frac{[M1]}{[M1] + \frac{[M2]}{r_{12}} + \frac{[M3]}{r_{13}}} \quad (7)$$

Die Häufigkeit der einzelnen Sequenzen S_1 der Länge n läßt sich ferner durch folgende Gleichung berechnen:

$$S_{1n} = p_{11}^{n-1} \cdot (1 - p_{11}), \quad (8a)$$

während der Massenanteil der Sequenzen M_1 der Länge n mit folgender Gleichung berechnet wird

$$M_{1n} = n \cdot p_{11}^{n-1} \cdot (1 - p_{11})^2. \quad (8b)$$

Analog lassen sich die Sequenzen der anderen Typen berechnen. Mit der Homoübergangswahrscheinlichkeit eines Monomers lassen sich die Häufigkeiten der einzelnen Sequenzen leicht berechnen. Die nachfolgenden Grafiken zeigen die Homoübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Monomermolenbruch [M1]. Bei gleichen Copolymerisationsparametern ($r = r_{12} = r_{13}$) spielen die Monomermolenbrüche für [M1] und [M2] keine Rolle, da dann das Radikal vom Typ 1 indifferent reagiert.

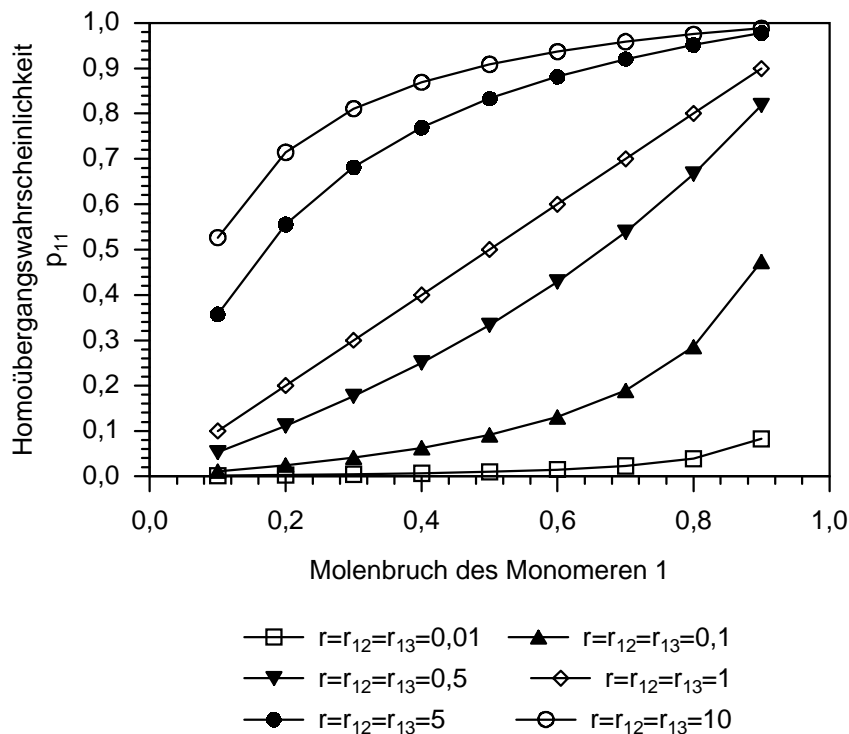


Abb. 4.3.4.1: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei $r = r_{12} = r_{13}$, [M2] und [M3] können, unter Berücksichtigung von nachfolgender Formel, nach Belieben gewählt werden ($1 - [M1] = [M2] + [M3]$)

Sind die Copolymerisationsparameter verhältnismäßig groß, tritt schon bei einem relativ geringen Molenbruch des Monomers M1 eine hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit auf. Bei sehr niedrigen Copolymerisationsparametern wird aber eine hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit erst bei sehr hohen Molenbrüchen des Monomers M1 erzielt. Die Copolymerisationsparameter haben somit einen stärkeren Einfluß auf die Homoübergangswahrscheinlichkeit, als der Molenbruch des Monomers M1 in der Reaktionslösung, welcher linear eingeht. Die absoluten Molenbrüche der Monomeren M2 bzw. M3

sind bei dieser Untersuchung nicht von Bedeutung, da die Monomere, bedingt durch die identischen Copolymerisationsparameter, in diesem Fall identisch reagieren.

Falls die Copolymerisationsparameter nicht identisch sind, was fast immer der Fall ist, gilt bei identischen Monomermolenbrüchen von M2 und M3 folgendes Diagramm:

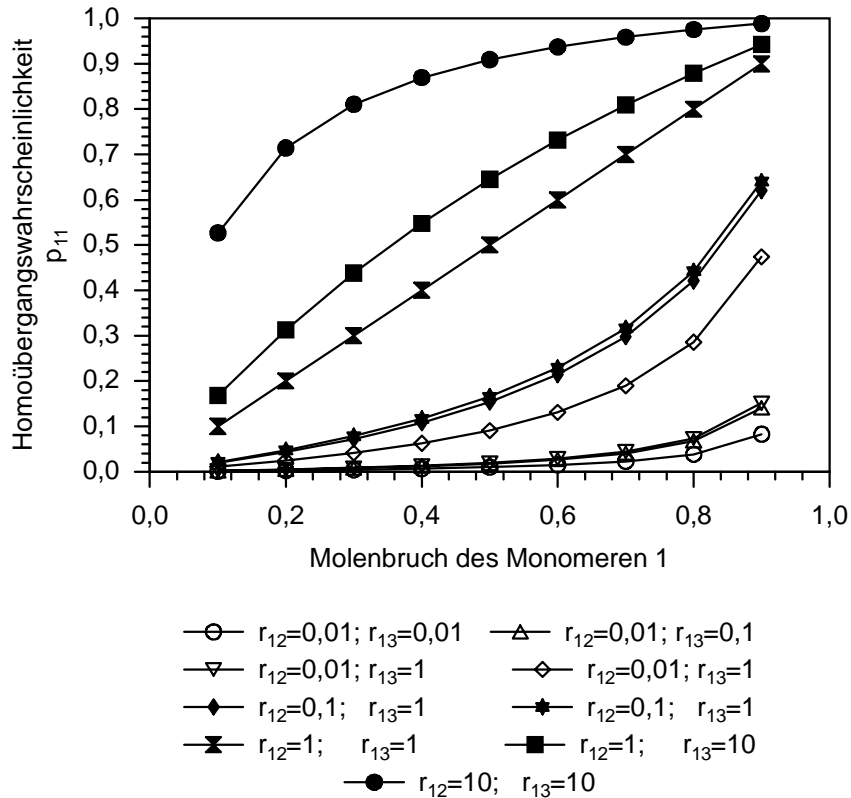


Abb. 4.3.4.2: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei verschiedenen Copolymerisationsparametern. [M2] und [M3] sind identisch.
 $[M2] = (1-[M1])/2$ bzw. $[M3] = (1-[M1])/2 \Rightarrow [M2] = [M3]$

Die Monomerkonzentrationen der Monomere M2 und M3 sind in dieser Auftrung identisch. Die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} beträgt z.B. 15,4% bei einem Monomerverhältnis von M1 von 50% und bei einem Monomerverhältnis von M2 bzw. M3 von je 25% mit den Copolymerisationsparametern $r_{12} = 0,1$ und $r_{13} = 1$. Bei sehr unterschiedlichen Copolymerisationsparametern bestimmt der kleinere der Werte zum größten Teil die Homoübergangswahrscheinlichkeit. Die größte Homoübergangswahrscheinlichkeit und damit die längsten Sequenzketten werden auch hier bei einem hohen Monomermolenbruch des Monomers M1 und bei möglichst hohen Copolymerisationsparametern erhalten.

Wieder ein anderes Diagramm erhält man, wenn die Monomermolenbrüche von M2 und M3 und die Copolymerisationsparameter nicht identisch sind. Dargestellt ist die Homoübergangswahrscheinlichkeit von M1 (p_{11}), wenn der Molenbruch von M2 zehnmal größer als der Molenbruch von M3 ist ($[M2] = 10 \cdot [M3]$).

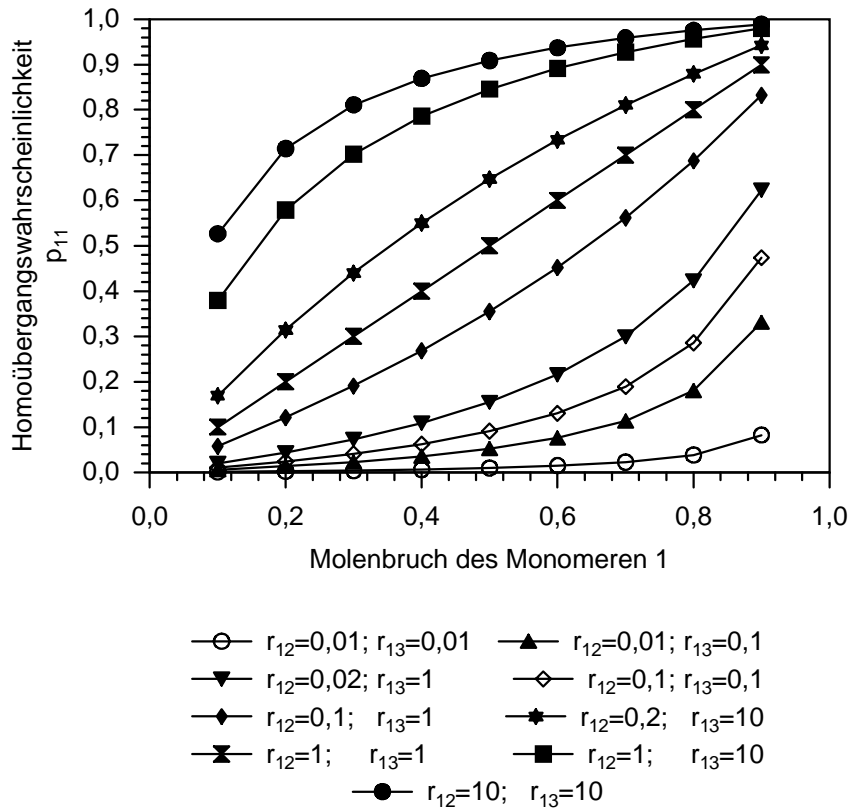


Abb. 4.3.4.3: Homoübergangswahrscheinlichkeit des Monomers 1 (p_{11}) bei nicht identischen Monomermolenbrüchen von M2 und M3 und nicht identischen Copolymerisationsparametern, wobei $[M2]$ zehnmal so groß wie $[M3]$ ist. Daraus ergeben sich die absoluten Molenbrüche zu:
 $[M2] = (1 - [M1]) \cdot 10 / 11$ bzw. $[M3] = (1 - [M1]) / 11$

Bei steigendem Molenbruch des Monomers 1 erhöht sich wieder die Homoübergangswahrscheinlichkeit. Obwohl die Konzentration von M2 zehnmal so hoch ist wie die Konzentration von M3, hängt die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} nicht wesentlich stärker vom Copolymerisationsparameter r_{12} als vom Copolymerisationsparameter r_{13} ab. Dieser Effekt tritt besonders bei einem kleinen Copolymerisationsparameter r_{13} im Bezug auf den Copolymerisationsparameter r_{12} auf. Bei großen Copolymerisationsparametern ist die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} allerdings wesentlich stärker von dem Copolymerisationsparameter r_{12} abhängig als vom Copolymerisationsparameter r_{13} . So kann z.B. auch ein kleiner Anteil eines Monomers M3 in der Monomermischung, wenn

dessen Copolymerisationsparameter wesentlich kleiner ist als der Copolymerisationsparameter des zweiten Monomers M2, die Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} des ersten Monomers M1 deutlich reduzieren. Dies bedeutet, daß in einem ungünstigen Fall die Homoübergangswahrscheinlichkeit und damit die mittlere Sequenzlänge durch ein drittes Comonomer deutlich reduziert wird, obwohl der Anteil dieses Monomers in der Monomermischung nur sehr gering ist.

4.3.5 Häufigkeit von Sequenzen in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit

Aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit /22/ kann die Häufigkeit einer einzelnen Sequenz S_1 mit der Länge n berechnet werden. Hierbei sind keine weitere Angaben, wie z.B. die Monomerkonzentrationen in der Reaktionslösung oder die Copolymerisationsparameter nötig, da diese Parameter schon in der Homoübergangswahrscheinlichkeit enthalten sind.

$$S_{1n} = p_{11}^{n-1} \cdot (1 - p_{11}) \quad (8)$$

mit p_{11}

$$p_{11} = \frac{[M1]}{[M1] + \frac{[M2]}{r_{12}} + \frac{[M3]}{r_{13}}} \quad (7)$$

Das folgende Diagramm gibt die Häufigkeit einer bestimmten Sequenz S_1 der Länge n in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit an:

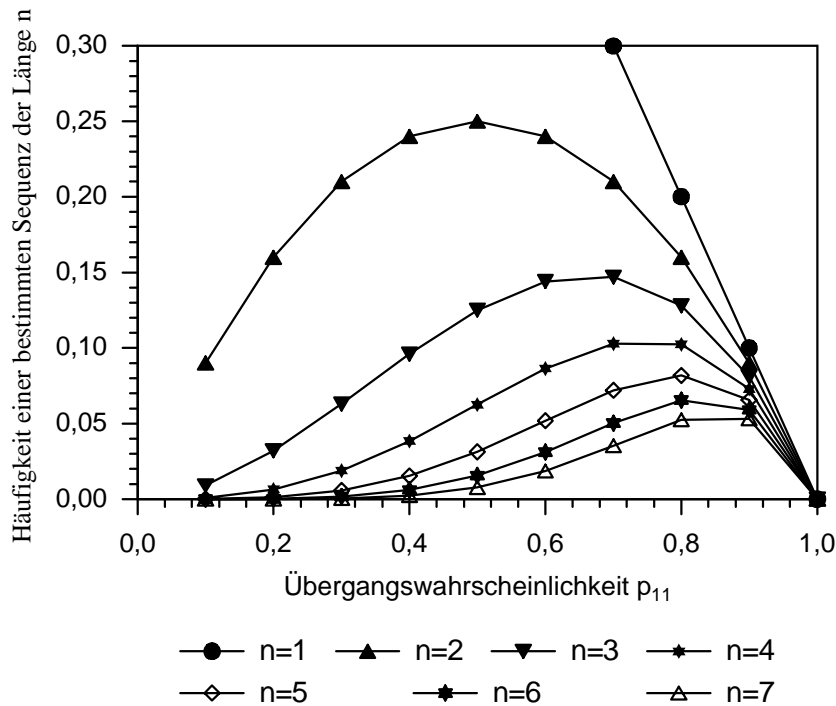


Abb. 4.3.5.1: Häufigkeit einer bestimmten Sequenz S_1 der Länge n in Abhängigkeit von der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11}

Man erkennt, daß längere Sequenzen >3 , welche ja gefordert waren, nur bei sehr hohen Homoübergangswahrscheinlichkeiten $\sim 0,8$ auftreten. Kleinere Homoübergangswahrscheinlichkeiten etwa von $0,2$ haben Sequenzlängen von 1 oder 2 zur Folge. Schon eine Sequenzlänge von 3 , welche immer noch sehr kurz ist, tritt nur zu $3,2\%$ auf und eine Sequenzlänge von 4 tritt bei dieser Übergangswahrscheinlichkeit nur mit einer Häufigkeit von $0,6\%$ auf. Um möglichst lange Sequenzlängen zu erhalten, ist also eine möglichst hohe Homoübergangswahrscheinlichkeit von mindestens $0,6$ erforderlich.

Bei einem (als Sonderfall) binären Copolymer läßt sich die mittlere Sequenzlänge auch anhand des Produktes der Copolymerisationsparameter und anhand der Copolymerzusammensetzung berechnen.

4.3.6 Mittlere Sequenzlänge eines binären Copolymers in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung und vom Produkt $r_1 \cdot r_2$

Die mittlere Sequenzlänge \bar{n}_1 eines binären Copolymers [22], welche definiert ist als

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}}, \quad (6)$$

kann aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11} und der Copolymerzusammensetzung errechnet werden. Durch Einsetzen der nach der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung umgestellten Copolymerisationsgleichung (Gleichung 3)

$$F = \frac{f-1}{2r_1} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2r_1}\right)^2 + \frac{r_2}{r_1} \cdot f} \quad (9)$$

mit

$$r_1 \cdot F = \frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f} \quad (10)$$

in die Gleichung für die Homoübergangswahrscheinlichkeit eines binären Copolymers

$$p_{11} = \frac{r_1 \cdot F}{1 + r_1 \cdot F} \quad (11)$$

ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{1 - \frac{\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}}{1 + \left(\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}\right)}}, \quad (12)$$

wobei \bar{n}_1 wieder die mittlere Sequenzlänge ist.

Es wird deutlich, daß die mittlere Sequenzlänge bei Betrachtung eines binären Copolymer nur von der Copolymerzusammensetzung f und vom Produkt der Copolymerisationsparameter abhängt. Die mittlere Sequenzlänge ist also unabhängig von den einzelnen Werten der Copolymerisationsparameter, wenn das Produkt der Copolymerisationsparameter konstant bleibt. Bei einer gegebenen Copolymerzusammensetzung von z.B. 25/75 bleibt also, wenn des Produkt der Copolymerisationsparameter z.B. $r_1 \cdot r_2 = 0,5$ ist, die mittlere Sequenzlänge gleich, unabhängig von den Werten der einzelnen Copolymerisationsparameter. Dies läßt sich damit erklären, daß eine Segmentkette nur auf Kosten der Copolymerzusammensetzung wachsen kann. Ist diese aber konstant, werden die Sequenzen nur noch vom Produkt dieser Parameter bestimmt. Durch eine ähnliche Umformung läßt sich zeigen, daß die Häufigkeitsverteilung der Sequenzen auch nur von der Copolymerzusammensetzung und dem Produkt der Copolymerisationsparameter abhängt. Die Häufigkeit einer Sequenz S_1 der Länge n ist gegeben durch:

$$S_{1n} = p_{11}^{n-1} \cdot (1 - p_{11}) \quad (8a)$$

Nach Einsetzen der Homoübergangswahrscheinlichkeit p_{11}

$$p_{11} = \frac{r_1 \cdot F}{1 + r_1 \cdot F} \quad (11)$$

mit F gleich

$$F = \frac{f-1}{2r_1} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2r_1}\right)^2 + \frac{r_2}{r_1} \cdot f} \quad (9)$$

ergibt sich für die Häufigkeit einer Sequenz 1 der Länge n :

$$S_{1n} = \left(\frac{\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}}{1 + \left(\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}\right)} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}}{1 + \left(\frac{f-1}{2} + \sqrt{\left(\frac{f-1}{2}\right)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot f}\right)} \right) \quad (13)$$

Ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge erhält man, wenn man die mittlere Sequenzlänge gegen den Molenbruch des Monomers 1 im Copolymer bei unterschiedlichen Produkten der Copolymerisationsparameter ($r_1 \cdot r_2 = 0,1; 1, 2,5; 5; 10$ und 20) aufträgt.

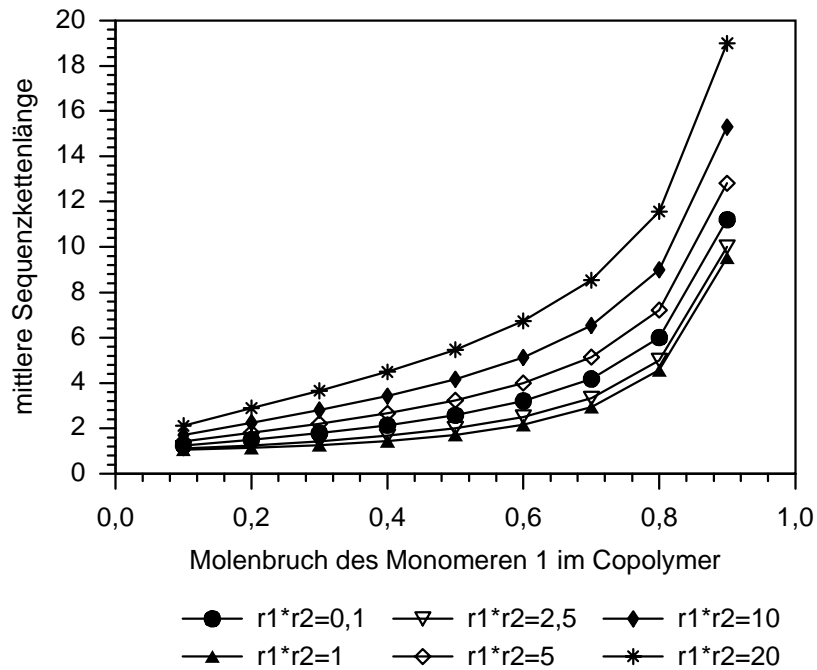


Abb. 4.3.6.1: Mittlere Sequenzlänge in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponente 1 im Copolymer bei unterschiedlichen Produkten von $r_1 \cdot r_2$

Bei steigendem Molenbruch der Komponente 1 im Copolymer steigt die mittlere Sequenzlänge dieser Komponente deutlich an. Demgegenüber ist die Abhängigkeit vom Produkt $r_1 \cdot r_2$ nicht so stark ausgeprägt, da dieser Term unter der Wurzel steht.

Anhand der in Tab. 4.2.2 angegebenen Copolymerisationsparameter läßt sich die Abhängigkeit der Sequenzlängenverteilung der drei Monomere HEMA, Styrol und n-BA im ternären Copolymer von der Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung beschreiben.

4.3.7 Sequenzlängenverteilung des Copolymers in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung

Da sich die Sequenzlängen der einzelnen Monomere gegenseitig beeinflussen, ist eine Optimierung der Länge nur einer Sequenz nicht sinnvoll, wenn für zwei der drei Monomere möglichst lange Sequenzlängen erhalten werden sollen. Die Sequenzlängenverteilung des Systems HEMA, Styrol und n-BA ist nachfolgend bei verschiedenen Molenbrüchen der Monomere in der Reaktionslösung aufgetragen. Mit dem Programm "Copofor2.exe" lassen sich die bei differentiellem Umsatz erhaltenen Copolymere anhand der Monte-Carlo-Simulation illustrieren, und anhand der Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich die Länge der einzelnen Sequenzketten bestimmen. Die mittlere Sequenzlänge wird für eine Sequenz des Typs 1 folgendermaßen berechnet:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}} \quad (6)$$

Die Häufigkeitsverteilung der Sequenzketten wird wieder nach folgender Gleichung mit Hilfe der Homoiübergangswahrscheinlichkeiten berechnet:

$$S_{1n} = p_{11}^{n-1} \cdot (1 - p_{11}) \quad (8)$$

Name Monomer 1 : **HEMA**

Name Monomer 2 : **Styrol**

Name Monomer 3 : **n-BA**

Die verwendeten Copolymerisationsparameter für dieses System sind nach Tab. 4.2.2:

-	$r_{12} = 0,640$	$r_{13} = 5,514$
$r_{21} = 0,480$	-	$r_{23} = 0,630$
$r_{31} = 0,168$	$r_{32} = 0,155$	-

Tab. 4.3.7.1: Copolymerisationsparameter für das System HEMA, Styrol und n-BA bei 60°C

4.3.7.1 Erste Berechnung

Zunächst werden einige Berechnungen der Sequenzlängenverteilung bei frei gewählten Monomierzusammensetzungen durchgeführt, um ein Gefühl für die Empfindlichkeit des Systems zu erhalten. Für die erste Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche in der Reaktionslösung verwendet worden. Der Anteil des Monomers M3 (n-BA) ist hier deutlich höher als der Anteil der beiden anderen Monomere.

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

Tab. 4.3.7.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die erste Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten können nun mit Hilfe des Programms Copofor2.exe oder der Gleichungen 4 bzw. 5 berechnet werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind:

$p_{11} = 0,3419$	$p_{21} = 0,3329$	$p_{31} = 0,4133$
$p_{12} = 0,5342$	$p_{22} = 0,1598$	$p_{32} = 0,4479$
$p_{13} = 0,1240$	$p_{23} = 0,5073$	$p_{33} = 0,1389$

Tab. 4.3.7.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der ersten Berechnung

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

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


Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,358

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,372

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,270

Die hohe Kreuzübergangswahrscheinlichkeit (p_{23}) zeigt, daß eine Styrolsequenz bevorzugt von n-BA beendet wird, während eine n-BA-Sequenz in etwa gleichen Teilen von Styrol und HEMA abgeschlossen wird.

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

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,3419$	1,520
Styrol	$p_{22} = 0,1598$	1,190
n-BA	$p_{33} = 0,1389$	1,161

Tab. 4.3.7.1.3: Mittlere Sequenzlängen, erste Berechnung

Folgendes Diagramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sequenzlängen.

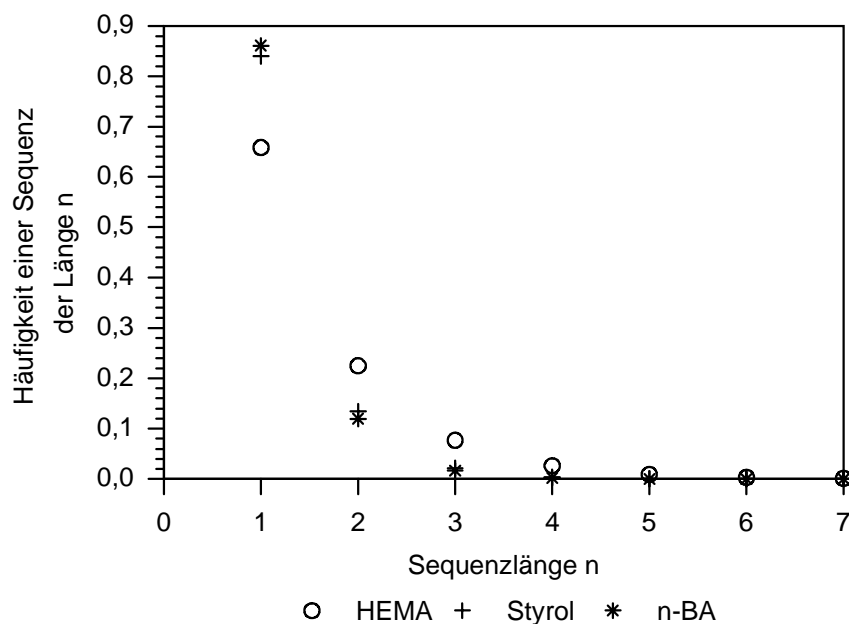


Abb. 4.3.7.1.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, erste. Berechnung

Bei einem Molenbruch von HEMA = 25%, Styrol = 25% und n-BA = 50% erhält man für Styrol und n-BA fast nur Sequenzen der Länge 1 (~85%). Schon eine binäre Sequenz tritt wesentlich seltener auf (10 - 15%). Längere Sequenzen mit z.B. einer Kettenlänge von 4 sind nur noch zu ~ 1% enthalten. Trotz des wesentlich höheren Anteils an n-BA werden für dieses Monomer keine längeren Sequenzen als für die anderen Monomere erhalten. Die Sequenzen von HEMA sind allerdings nur unwesentlich länger. Hier treten binäre Sequenzen mit einer Häufigkeit von 22,5% auf. Die Wahrscheinlichkeit längerer Sequenzen wird allerdings sehr schnell kleiner.

4.3.7.2 Zweite Berechnung

Bei der zweiten Berechnung ist der Anteil in der Reaktionslösung an Styrol wesentlich höher. Hier sind folgende Monomermolenbrüche verwendet worden:

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

Tab. 4.3.7.2.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die zweite Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen mit dem jetzt höheren Anteil an Styrol:

$p_{11} = 0,2322$	$p_{21} = 0,3674$	$p_{31} = 0,2998$
$p_{12} = 0,7257$	$p_{22} = 0,3527$	$p_{32} = 0,6499$
$p_{13} = 0,0421$	$p_{23} = 0,2799$	$p_{33} = 0,0504$

Tab. 4.3.7.2.2: Übergangswahrscheinlichkeiten bei der zweiten Berechnung

Die Monte-Carlo-Simulation ergibt für diese Monomermolenbrüche mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten nun folgendes Ergebnis:

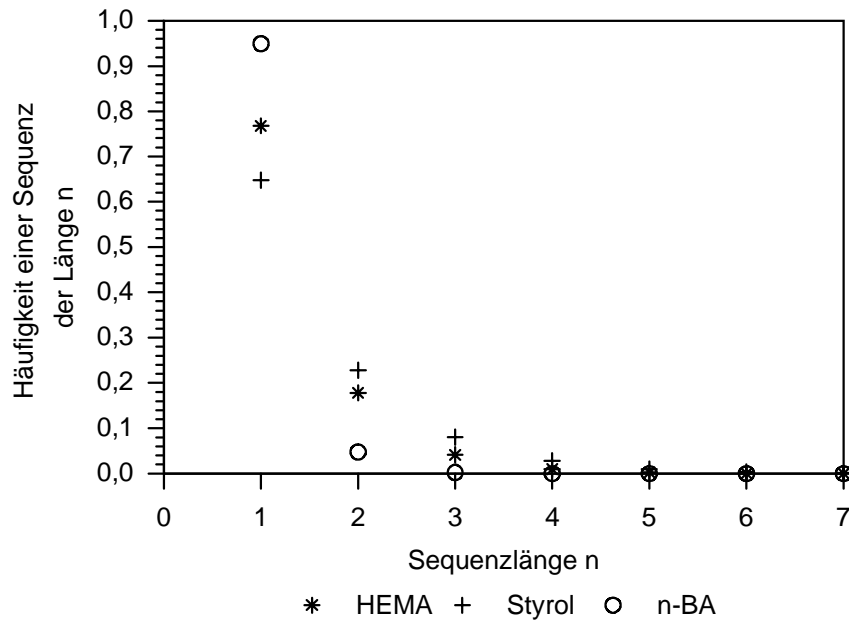


Abb. 4.3.7.2.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, zweite Berechnung

Bei dem nun höheren Molenbruch an Styrol erhält man, vergleichbar mit der vorherigen Abbildung nur relativ kurze Sequenzen. Die Erhöhung des Styrolanteils hat eine geringe Verlängerung dieser Sequenzen bewirkt. Allerdings hat die Erhöhung des Styrolanteils die Sequenzlängen von HEMA und vor allem von n-BA deutlich reduziert.

4.3.7.3 Dritte Berechnung

Bei der dritten Berechnung sind folgende Monomermolenbrüche in der Monomerlösung verwendet worden. Der Anteil an HEMA ist jetzt wesentlich höher:

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

Tab. 4.3.7.3.1: Molenbrüche und verwendete Symbole für die dritte Berechnung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei diesen Monomermolenbrüchen:

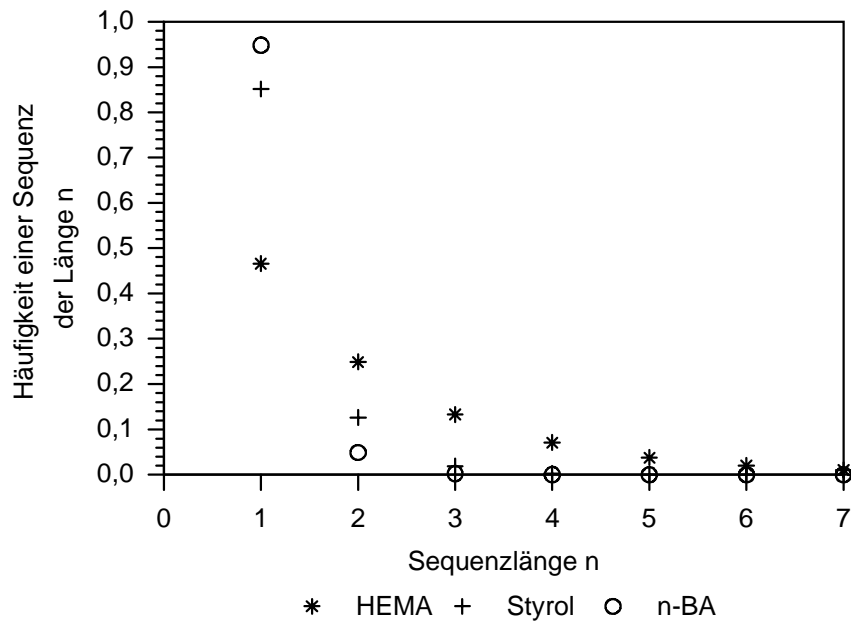


Abb. 4.3.7.3.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA, dritte Berechnung

Durch den wesentlich höheren Molenbruch an HEMA wird die mittlere Sequenzlänge dieses Monomers deutlich verlängert. Dadurch werden aber die mittleren Sequenzlängen der anderen beiden Monomere noch weiter verkürzt. Trotz der gleichen Monomerkonzentration von Styrol und n-BA ist die mittlere Sequenzlänge von n-BA deutlich kürzer als die mittlere Sequenzlänge von Styrol. Dies ist auf die geringere Homoubergangswahrscheinlichkeit bzw. auf die Copolymerisationsparameter zurückzuführen.

4.3.7.4 Berechnung des zu synthetisierenden Copolymers

Schließlich wurde eine Berechnung der Sequenzlängenverteilung bei einer Monomermischung durchgeführt, in welcher das gewünschte Copolymer entstehen sollte. Bei dieser Berechnung sind folgende Molenbrüche in der Monomerlösung verwendet worden:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,2228$	1,287
Styrol	$p_{22} = 0,2756$	1,380
n-BA	$p_{33} = 0,0959$	1,106

Tab. 4.3.7.4.3: Mittlere Sequenzlängen im Zielcopolymer

Folgendes Diagramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sequenzkettenlängen bei den jetzt verwendeten Molenbrüchen an.

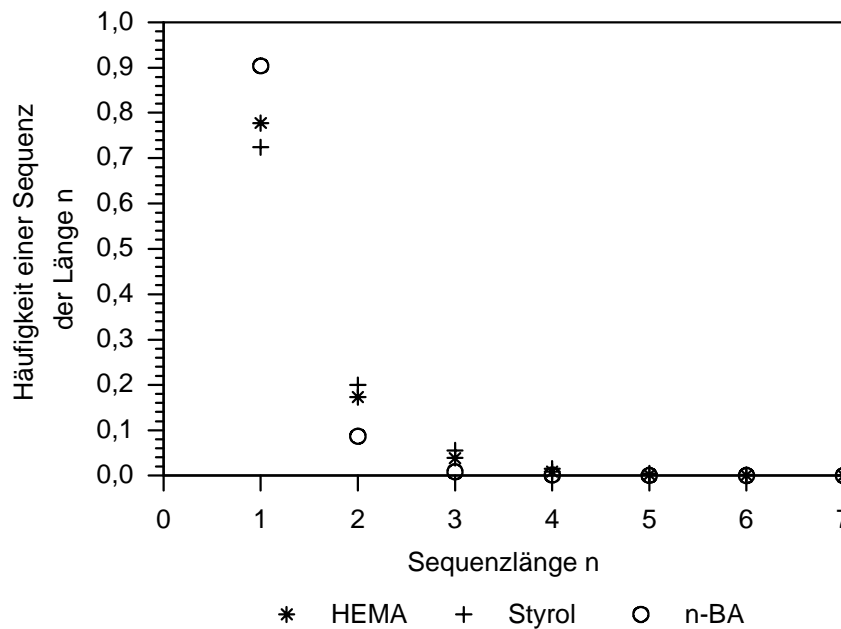


Abb. 4.3.7.4.1: Häufigkeitsverteilung der Sequenz im Copolymer bei der Polymerisation von HEMA, Styrol und n-BA

Es werden nur sehr kurze Sequenzlängen der Monomere für das zu synthetisierende Copolymer erhalten. Besonders der gegenseitige Abbruch der Sequenzen von Styrol und n-BA wirkt sich für die Sequenzlängen negativ aus.

4.3.8 Zusammenfassung der Berechnungen der Sequenzlängenverteilungen des Zielcopolymers

Die Simulationen nach Monte-Carlo weichen nur wenig von den mit der Markov-Kette berechneten Werten ab. Die Abweichungen sind zum größten Teil auf die geringe Kettenlänge und die geringe Anzahl von Ketten zurückzuführen. Der Fehler, welcher durch die Monte-Carlo-Methode prinzipiell auftritt (wenn die Zufallszahl gleich der Übergangswahrscheinlichkeit ist), wurde durch die Multiplikation mit dem Faktor 10000 erheblich minimiert. Die Kettenausschnitte zeigen, daß bei einem hohen Anteil eines Monomers, dessen mittlere Sequenzlänge ansteigt. Dies wird auch durch den Zahlenwert der Homoubergangswahrscheinlichkeit (p_{11} , p_{22} und p_{33}) deutlich. Das geforderte Zielcopolymer entsteht bei einem Molenbruch von 20% HEMA; 40% Styrol und 40% n-BA. Eine genauere Betrachtung ergibt hierbei, daß eine Styrolsequenz zu 60% von dem Monomer n-BA und eine n-BA-Sequenz sogar zu 68% von dem Monomer Styrol, bezogen auf den Abbruch der einzelnen Sequenzen, abgeschlossen wird. Der Anteil der Beendigung einer Sequenz durch das Monomer HEMA ist kleiner und beträgt für eine Styrolsequenz 40% und für eine n-BA-Sequenz 32%. Die geringe mittlere Sequenzlänge drückt sich vor allem in den geringen Homoubergangswahrscheinlichkeiten aus (für n-BA 9,6% und für Styrol 27%). Es werden daher vor allem nur sehr kurze Sequenzen von n-BA erhalten. Um längere Sequenzen von n-BA zu erhalten, muß der Anteil von Styrol, und in geringerem Maße auch der von HEMA, erniedrigt werden. Dies hat aber zur Folge, daß die Sequenzlänge von Styrol stark abnimmt. Eine Erniedrigung des HEMA-Anteils in der Monomermischung und damit eine Erhöhung des Styrol- und n-BA-Anteils wirkt sich vor allem auf eine Verlängerung der Styrolsequenzen aus. Somit müssen, um möglichst lange Sequenzen von Styrol und n-BA zu erhalten, der Molenbruch an HEMA und teilweise auch der von Styrol (um die Sequenzen von n-BA zu verlängern) verringert werden. Dies bedeutet eine starke Erhöhung des Anteils an n-BA in der Monomermischung und damit auch im Zielcopolymer. Diese starken Änderungen an den Monomerhältnissen sind aber nicht möglich, da sonst nicht das gewünschte Copolymer mit der geforderten Zusammensetzung entsteht. Lange Sequenzen von n-BA und Styrol werden also bei der im ternären Copolymer geforderten Zusammensetzung nicht erhalten, da, bedingt durch die Copolymerisationsparameter, die Styrol- und n-BA-Sequenzen sich gegenseitig ausschließen und ein fast "alternierendes" Copolymer ergeben.

Da die Copolymerisationsparameter, welche einen entscheidenden Einfluß auf die durchschnittliche Sequenzlänge haben, leicht temperaturabhängig sind, wird versucht, durch die Auswahl der Reaktionsführung bzw. der Reaktionstemperatur die Copolymerisation in die gewünschte Richtung zu lenken.

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·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 einschleibt. 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:

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

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.

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

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 Copolymeren bestimmt werden. Dazu müssen allerdings die Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter (δ -Werte) der Homopolymeren 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/.

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

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) $26,0 \text{ (J}\cdot\text{mL)}^{0,5}$, 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:

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

$$\begin{aligned} E_{coh} = & 1 * CH_3 & = 1 \cdot 4710 & + \\ & 3 * CH_2 & = 3 \cdot 4940 & + \\ & 1 * C & = 1 \cdot 1470 & + \\ & 1 * OH & = 1 \cdot 29800 & + \\ & 1 * COO & = 1 \cdot 18000 & \\ & & = 68800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} & \end{aligned}$$

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:

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

$$\begin{aligned} V = & 1 * CH_3 & = 1 \cdot 33,5 & + \\ & 3 * CH_2 & = 3 \cdot 16,1 & + \\ & 1 * C & = 1 \cdot (-19,2) & + \\ & 1 * OH & = 1 \cdot 10 & + \\ & 1 * COO & = 1 \cdot 18 & \\ & & = 90,6 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} & \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \delta & = (E_{coh} / V)^{0,5} \\ \delta & = (68800 / 90,6)^{0,5} \\ \delta & = 27,56 \text{ (J} \cdot \text{mL)}^{0,5} \end{aligned}$$

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

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

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.

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

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

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

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:

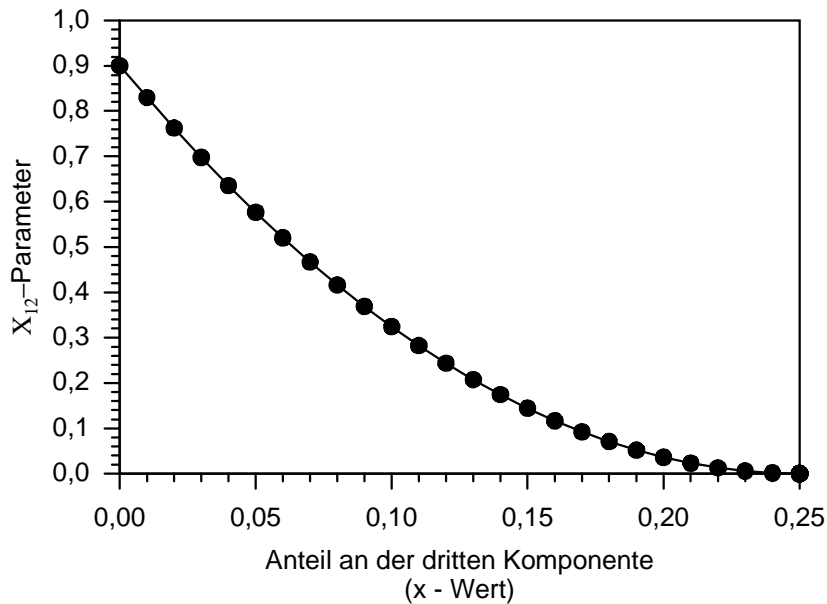


Abb. 6.3.1: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymeren mit Styrol als Vermittler. Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer n-BA und im zweiten Copolymer HEMA (siehe Tab. 5.3.2).

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 Copolymeren bei der Zusammensetzung von $X = 0,23$ fast nicht unterscheiden, ist eine Auftrennung des ursprünglichen Copolymers in zwei mischbare Copolymeren 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 $101,5 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

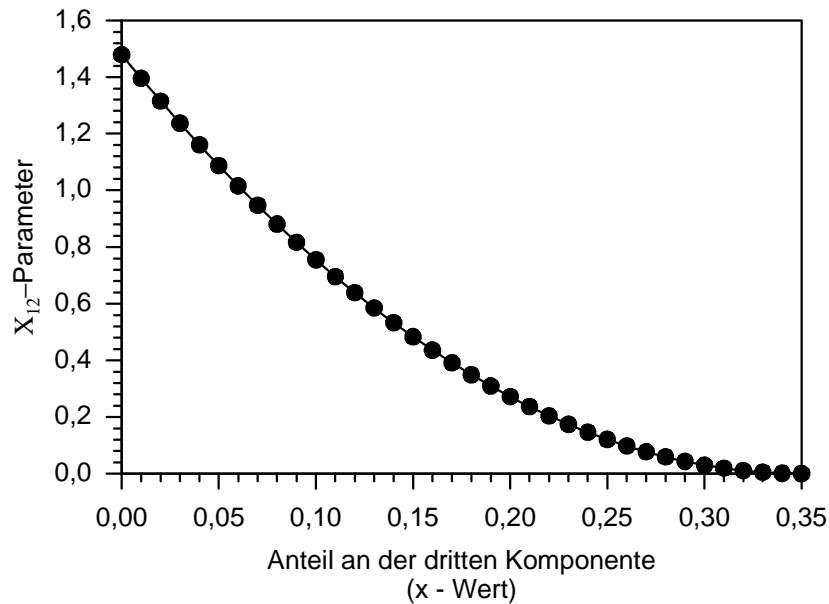


Abb. 6.3.2: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymeren mit n-BA als Vermittler. Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer HEMA und im zweiten Copolymer Styrol (siehe Tab. 5.3.3).

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 Copolymeren 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 $101,9 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

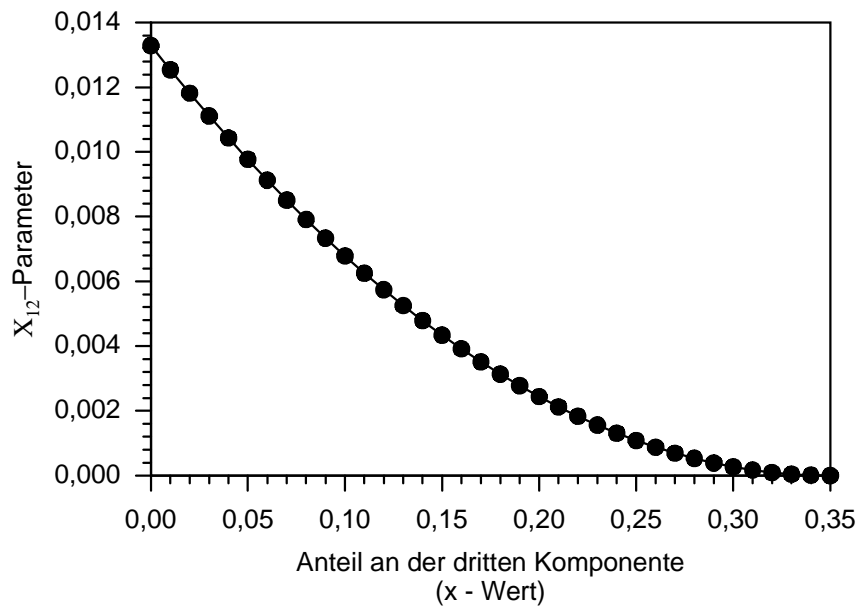


Abb. 6.3.3: Abhängigkeit des χ_{12} -Parameters von der Zusammensetzung der Copolymeren mit HEMA als Vermittler. Die dritte Komponente ist hier im ersten Copolymer n-BA und im zweiten Copolymer Styrol (siehe Tab. 5.3.4).

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 Copolymeren sehr stark. Es können somit durch die Aufteilung des ursprünglichen ternären Copolymeren in zwei einzelne ternäre Copolymeren 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 $103,3 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mit Hilfe der bei HEMA durch das Inkrementenverfahren berechneten δ -Werte und den dadurch berechneten χ_{12} -Werten, sollte eine vollständige Löslichkeit der beiden Copolymeren mit HEMA als Vermittler bei den erforderlichen 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 Copolymeren in zwei unterschiedliche Copolymeren 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 $\sim 5 - 10 \text{ Mol-\%}$ an dem jeweiligen dritten Monomer erhöht dabei die Löslichkeit, ohne die mittlere Sequenzlänge zu stark

herabzusetzen. Die Acrylsäure mit ihrem geringen Anteil von $\sim 2\%$ 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.

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 dem 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

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*oooo+oo*o*o*o*oo**oo*oo*oooo+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*oooo*+o+oooo**oo*o*o+***+ooooooo*oooo+o*+o*ooooooo*o*oo***o
oooooo+ooo+oo***oooo**o*oo*oooooo*oo***ooo*oooo*oooo***o+o*ooo*
**o**oooo+**ooo**ooo**+oo*o+ooo*oo**ooo*+ooo*o*o*o*oooooo**oooo*
**oooo**o*oo*****o*+o+*oo*oooo*o*ooo*oooo***o*ooo***oo***o+ooo
o+ooo**+o*o*ooo**oooo*ooo*o**+oooooo***o+*o***o*o*oooo*o*ooooo*
o*o***o**ooooooo*o*o*ooo*oo*ooo*+oooo*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 Homoubergangswahrscheinlichkeiten (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:

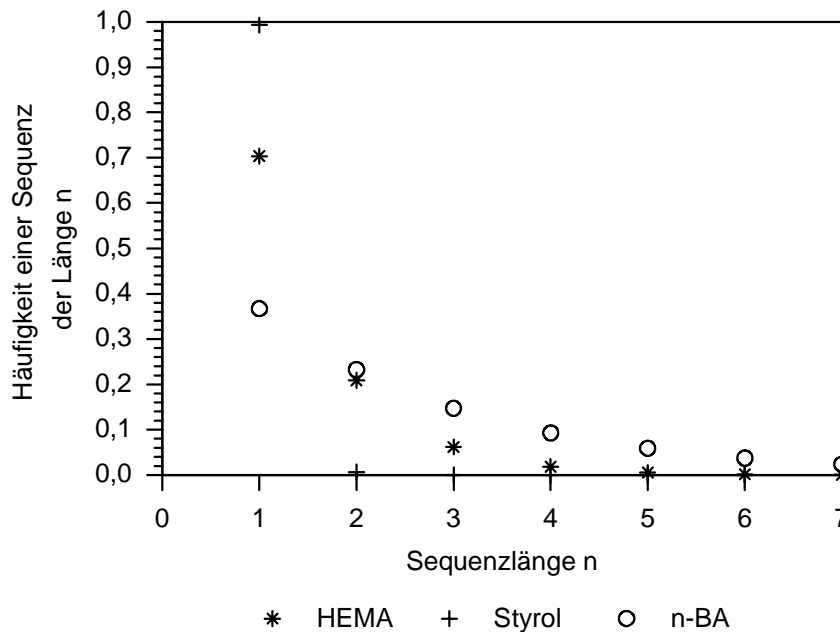


Abb. 7.2.1: Sequenzlängenverteilung im zweiten Copolymer mit HEMA als Vermittler

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.

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 (^1H 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.

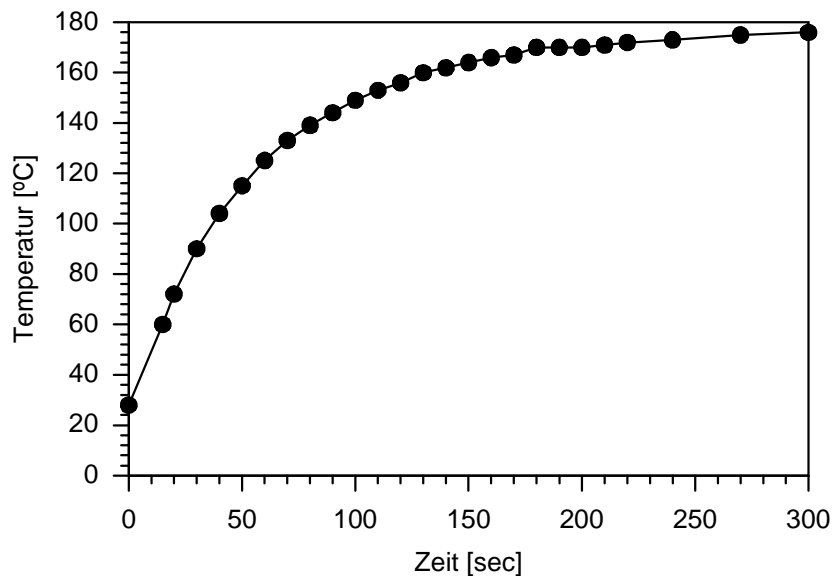


Abb. 8.2.1: Temperaturverhalten des Probengefäßes während der Aufheizphase

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 Massenprozentage können dann leicht in Molprozentage 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:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} &= x \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im HEMA}) & (21 \text{ a}) \\ &+ y \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im Styrol}) \end{aligned}$$

2. Gleichung:

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

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

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

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

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

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

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.

$$\text{Sauerstoffgehalt im Copolymer} = x \cdot (\text{Sauerstoffgehalt im HEMA}) \quad (23)$$

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

8.3.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Massenprozentanteile an Poly-HEMA im Copolymer werden in Molprozentanteile 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:

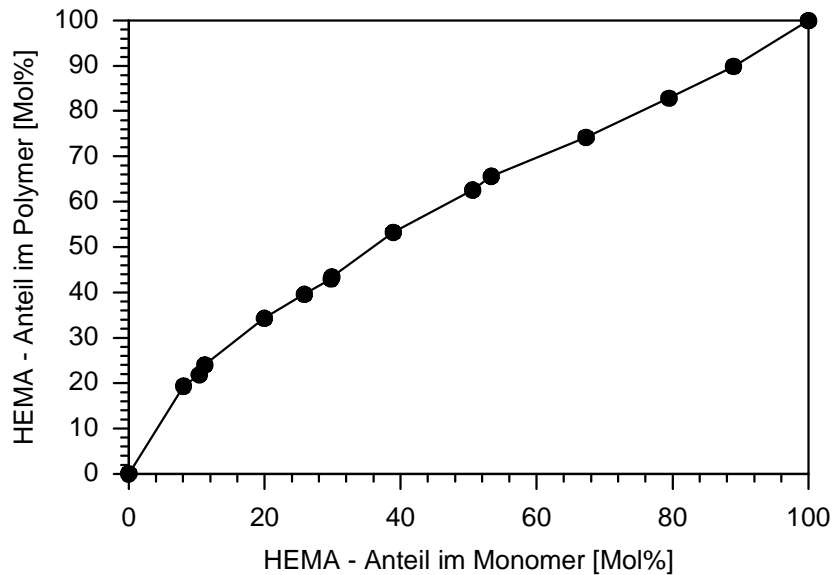


Abb. 8.3.3.1: Copolymerisationsdiagramm des Systems HEMA - Styrol

8.3.4 Auswertung nach Kélen-Tüdös

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

$$f = \frac{1 + r_1 \cdot F}{1 + \frac{r_2}{F}} \quad (3)$$

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

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

Mit den Abkürzungen

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

erhält man

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

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

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

Mit den Abkürzungen

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

ergibt sich die Gleichung:

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

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:

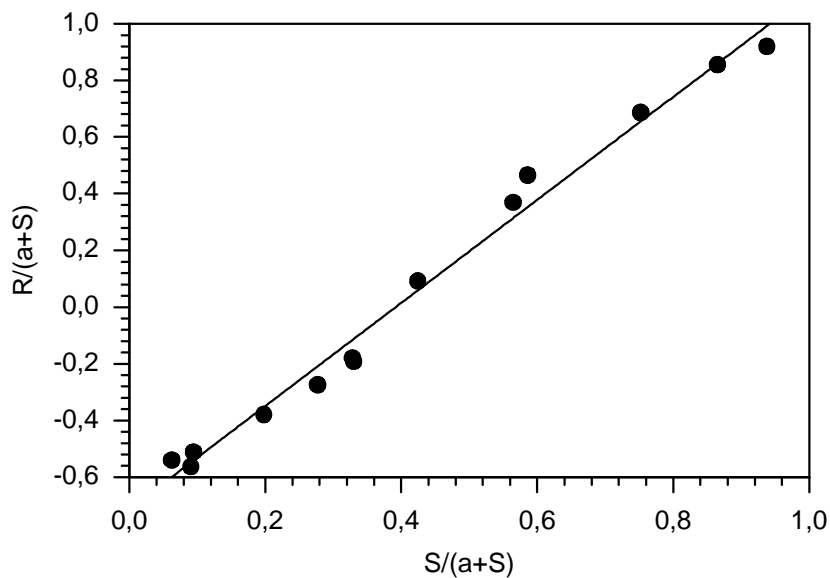


Abb. 8.3.4.1: Auswertung nach Kélen und Tüdös (HEMA-Styrol)

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 $\alpha = 0,4841$ 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:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoffgehalt im Copolymer} &= x \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im HEMA}) \quad (21b) \\ &+ y \cdot (\text{Kohlenstoffgehalt im n-BA}) \end{aligned}$$

2. Gleichung:

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

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

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

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

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

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

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:

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

2. Gleichung:

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

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

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

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

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

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

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:

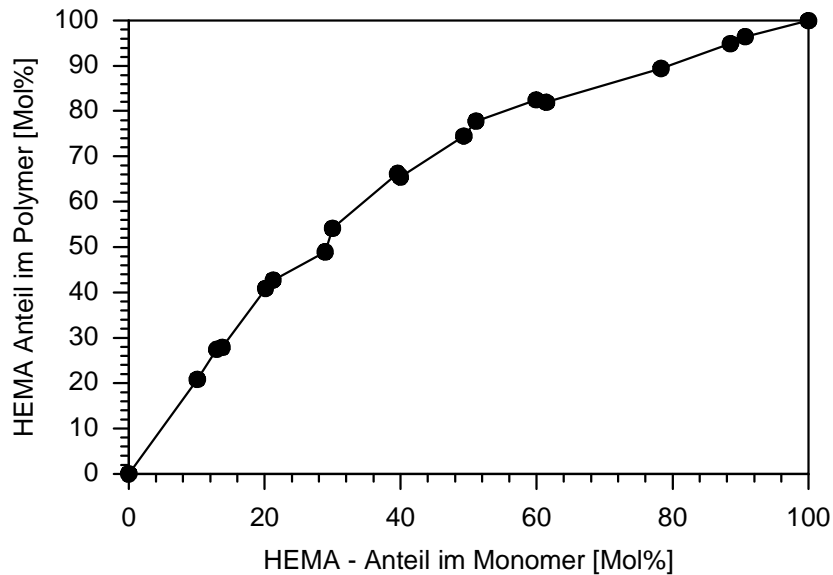


Abb. 8.4.3.1: Copolymerisationsdiagramm des Systems HEMA - n-BA

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:

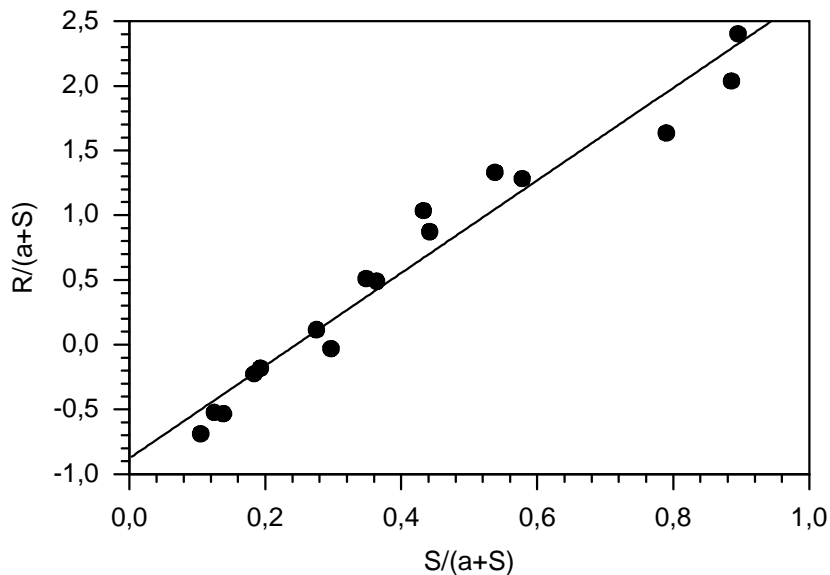


Abb. 8.4.4.1: Auswertung nach Kélen und Tüdös

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 Sequenz-

längenverteilung 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.

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 $T = 180^\circ\text{C}$:

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

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:

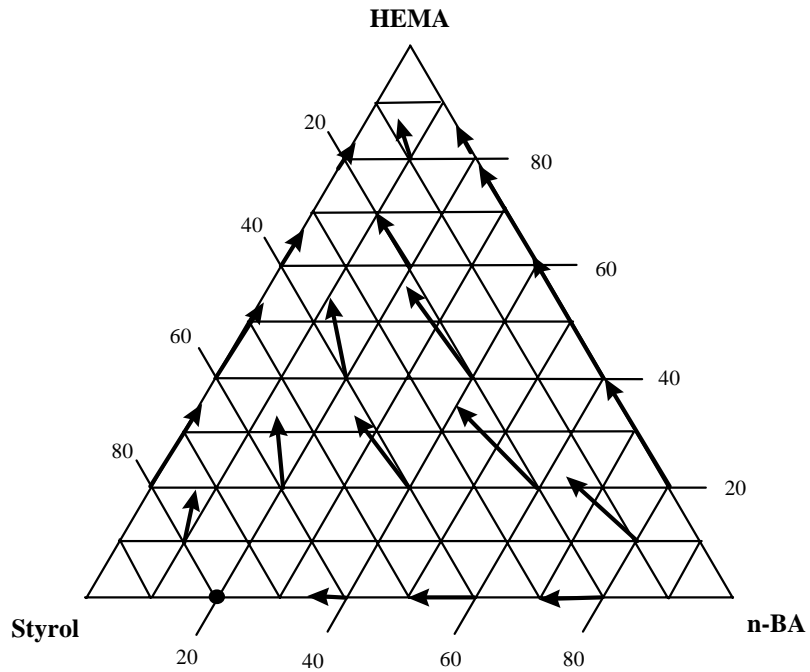


Abb. 9.1: Dreiecksdiagramm für die Copolymerisation von HEMA, Styrol und n-BA bei 180°C

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:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{1 - p_{11}} \quad (5)$$

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 Copolymerisationsparameter 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**
+++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:

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 Monomierzusammensetzungen 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 Abbruchwahrscheinlichkeit 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.

Anteil des Monomers M1 im Copolymer: 0,485

Anteil des Monomers M2 im Copolymer: 0,330

Anteil des Monomers M3 im Copolymer: 0,185

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im Copolymer bei identischen Monomermolenbrüchen sind:

Monomer	Homoübergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,4403$	1,787
Styrol	$p_{22} = 0,1994$	1,249
n-BA	$p_{33} = 0,1613$	1,192

Tab. 10.3: Mittlere Sequenzlängen, identische Monomermolenbrüche im Copolymer

10.1 Reaktivität des HEMA-Radikals

Das Radikal HEMA addiert bei gleichen Monomermolenbrüchen bevorzugt sein eigenes Monomer (44%). Das HEMA-Radikal ist also relativ reaktiv (hohe Homoadditionswahrscheinlichkeit). Fast ebenso häufig addiert HEMA das relativ elektronenreiche Styrol (40%). Eine Addition des elektronenarmen n-BA tritt aber sehr selten auf (16%). Bei Reaktionen des HEMA-Radikals spielt also die Monomerpolarität eine gewisse Rolle.

10.2 Reaktivität des Styrolradikals

Das elektronenreiche Styrol addiert das elektronenärmere HEMA stark bevorzugt (57%). In einem niedrigeren Anteil addiert es weiterhin das in dieser Gruppe elektronenärmste Monomer, das n-BA, mit einer Wahrscheinlichkeit von 23%. Die Homoaddition tritt nur mit ähnlich geringer Wahrscheinlichkeit auf (20%). Das Styrolradikal ist also wesentlich reaktionsträger als das HEMA, da die Wahrscheinlichkeit einer Homoaddition nur sehr klein ist. Die Addition des Styrols zum entgegengesetzt polarisierten HEMA ist stark bevorzugt. Unerwarteterweise ist die Addition eines Styrolradikals an das n-BA langsamer. Dies deutet darauf hin, daß die Addition des Styrolradikals am n-BA sterisch gehindert und / oder relativ energieaufwendig ist. Beim energiearmen Styrolradikal können demnach die sterischen Wechselwirkungen und Energieinhalte eine entscheidende Rolle bei der Addition spielen.

10.3 Reaktivität des n-Butylacrylatradikals

Das n-Butylacrylatradikal, welches außer der sehr voluminösen Butylestergruppe keine weiteren radikalstabilisierenden Substituenten aufweist, ist relativ energiereich. Die Homoaddition des elektronenarmen n-BA tritt nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auf (16%), was für eine starke sterische Hinderung sprechen kann. Das n-BA addiert dadurch bevorzugt das sterisch nicht ganz so gehinderte HEMA (45%). Die Addition am elektronenreichsten Monomer, dem Styrol, findet zu einem etwas geringeren Anteil statt

(39%). Die undifferenzierte Addition des n-Butylacrylatradikals an ein HEMA- bzw. an ein Styrol-Molekül deutet darauf hin, daß bei der Addition des energiereichen n-Butylacrylatradikals polare Effekte keine Rolle spielen können, da sonst die Additionswahrscheinlichkeit zum Styrol wesentlich höher wäre (elektronenreicher und energieärmer).

10.4 Einbauwahrscheinlichkeit im Copolymer

Der niedrige Anteil an n-BA im Copolymer zeigt, daß das n-BA sehr energiereich bzw. stark sterisch gehindert ist, so daß die andern beiden Monomere wesentlich häufiger im Copolymer eingebaut werden. HEMA wird durch seine mittlere Stellung in der Polarität und der hohen Homowachstumsgeschwindigkeit stark bevorzugt ins Copolymer eingebaut. Styrol, dessen Radikal relativ energiearm ist, wird zu etwa dem Anteil, wie er in der Monomermischung vorliegt (33,3% Styrolanteil in der Monomermischung, 33,0% Styrolanteil im Copolymer) eingebaut.

11 Berechnung der darzustellenden Copolymere

11.1 Berechnung des styrolreichen Copolymers (harter Anteil)

Wie die Berechnungen über die Hildebrand'schen Parameter ergeben, soll das styrolreiche Copolymer einen Anteil von 65% Styrol und nur einen kleinen Anteil (ca. 5%) an n-BA haben. Der HEMA-Anteil ist durch die OH-Zahl von ca. 30% vorgeben. Die dafür notwendige Monomermischung wurde für dieses Copolymer mit Hilfe des Programms "Neudata.exe" berechnet.

	Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,166	*
Monomer M2	Styrol	0,764	+
Monomer M3	BA	0,070	o

Tab. 11.1.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, styrolreiches Copolymer

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei der Darstellung des styrolreichen Copolymers:

$p_{11} = 0,1886$	$p_{21} = 0,3595$	$p_{31} = 0,1937$
$p_{12} = 0,7820$	$p_{22} = 0,5791$	$p_{32} = 0,7769$
$p_{13} = 0,0295$	$p_{23} = 0,0614$	$p_{33} = 0,0294$

Tab. 11.1.2: Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Monte-Carlo Simulation ergibt für das styrolreiche Copolymer das folgende Ergebnis:

Die Sequenzlängenverteilung des styrolreichen Copolymers ist:

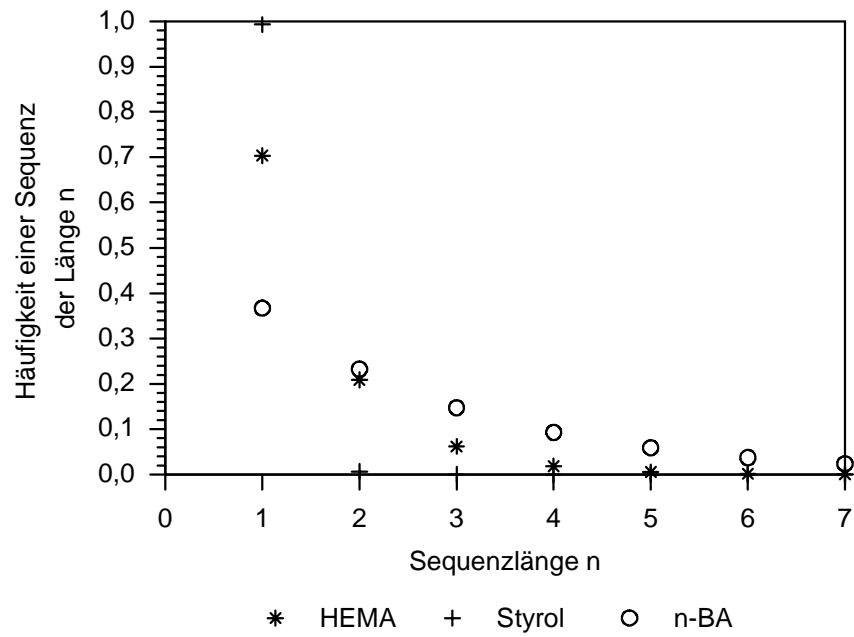


Abb. 11.1.1: Sequenzlängenverteilung des styrolreichen Copolymers

11.2 Berechnung des n-butylacrylatreichen Copolymers (weicher Anteil)

Das n-BA-reiche Copolymer sollte den gleichen Anteil an HEMA wie das styrolreiche Copolymer besitzen, um möglichst eine gute gegenseitige Löslichkeit zu erzielen. Der Anteil an n-BA und Styrol sollte aber bei dem zweiten Polymer vertauscht sein. Die Berechnung mit "Neudata.exe" ergibt dann für ein Copolymer mit einem Gehalt von 30% HEMA, 5% Styrol und 65% n-BA einen Monomermolenbruch von 14% HEMA, 2,7% Styrol und 83,3% n-BA. Der Monomermolenbruch für n-BA ist also sehr hoch. Die Monte-Carlo-Simulation für dieses Copolymer ergibt nun:

	Monomer	Molenbruch	benutztes Symbol
Monomer M1	HEMA	0,140	*
Monomer M2	Styrol	0,027	+
Monomer M3	BA	0,833	o

Tab. 11.2.1: Molenbrüche und verwendete Symbole, n-BA-reiches Copolymer

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bei den jetzt verwendeten Molenbrüchen nun:

$p_{11} = 0,2963$	$p_{21} = 0,2878$	$p_{31} = 0,3024$
$p_{12} = 0,0515$	$p_{22} = 0,0194$	$p_{32} = 0,0508$
$p_{13} = 0,6522$	$p_{23} = 0,6928$	$p_{33} = 0,6468$

Tab. 11.2.2: Übergangswahrscheinlichkeiten, n-BA-reiches Copolymer

Die Monte-Carlo-Simulation ergibt nun das folgende Ergebnis:

```

oooooooo*ooo+oooo+oo*oo*o**oo*o*o+ooo*oooooooo*ooo***+*ooo*o*o**ooo
o*oo**oooo*ooo**oooooo*oooo*oooo+o*o*+o**o*o+oo+oo**+ooo*ooooo
*+o**ooo**o***oooooooooooo*oo*oooooo*ooo+*oooooo**o*oooo*oooo*ooo
*o**oo*o*o+*o**+o*o*o**o*o+o*oo**oo*ooo*o+****oo*oooo+oooooooooooo+
oooo*o*o*o*ooo**oo*oo*ooooo+o+oooo*oooooo*ooo+o*ooo*oo*ooo**oooo
*o+oooooooo+o**oo*oo***oo*o+oooooooo+oo**o*o*oooo*oooooo*+**o+o**o
**ooo**ooo**+oo*o+ooo*oo**ooo*+ooo*o*o*o*oooooo**oooo*oo*oooo*o
*oo*****o+oo+*oo*oooo*o*ooo*oooo***o*ooo***oo***ooooo+**oo***oo

```

Anteil des HEMA (M1) im Copolymer: 0,300
 Anteil des Styrol (M2) im Copolymer: 0,050
 Anteil des n-BA (M3) im Copolymer: 0,650

Die mittleren Sequenzlängen der Monomere im n-BA-reichen Copolymer sind:

Monomer	Homoubergangswahrscheinlichkeit	Mittlere Sequenzlänge
HEMA	$p_{11} = 0,2963$	1,421
Styrol	$p_{22} = 0,0194$	1,020
n-BA	$p_{33} = 0,6468$	2,831

Tab. 11.2.3: Mittlere Sequenzlängen, n-BA-reiches Copolymer

Die Monte-Carlo-Simulation zeigt, daß sehr lange n-BA-Sequenzen entstehen. Die HEMA-Sequenzen sind, entgegengesetzt zu dem styrolreichen Copolymer, relativ lang. Die Styrolmoleküle sind, wie die n-BA-Moleküle im harten Copolymer, in die Copolymerisationskette eingestreut. Eine Anhäufung von Styrol ist wegen seines geringen Gehaltes nicht gegeben. Die Sequenzlängenverteilung dieses Copolymers ist:

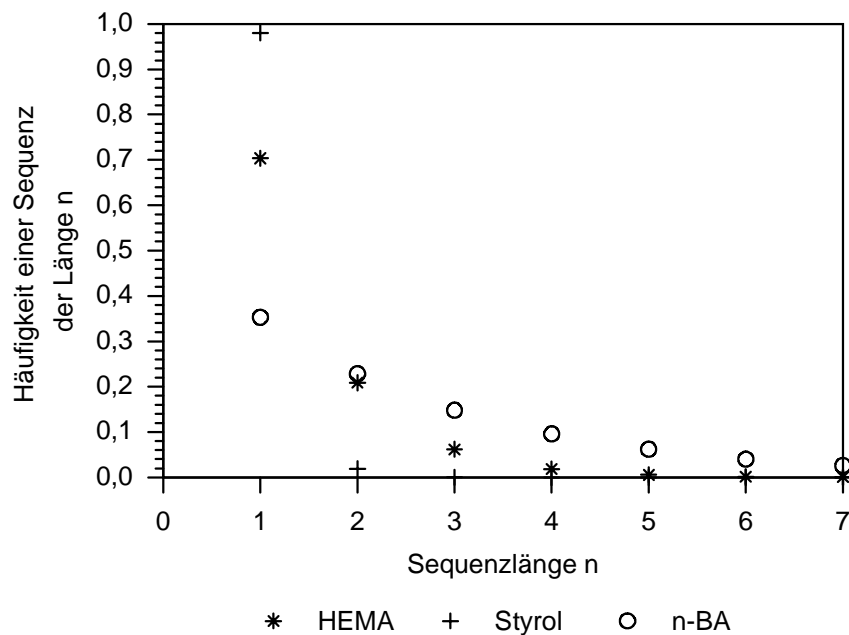


Abb. 11.2.1: Sequenzlängenverteilung des n-BA-reichen Copolymers

Sowohl die Sequenzlängen von HEMA als auch die von n-BA sind länger als bei der Copolymerisation bei 60°C. Besonders die Sequenzlängen von n-BA sind sehr lang, was sich schon aus der Homoübergangswahrscheinlichkeit von n-BA (65%) ablesen läßt. Styrolmoleküle sind aber, bedingt auch durch deren niedrige Konzentration, nur einzeln anzutreffen.

11.3 Ergebnisse der Berechnungen

Es läßt sich also feststellen, daß die Sequenzlängen von Styrol bzw. von n-BA wesentlich länger sind, als im nicht aufgetrennten Copolymer. Das Ziel eines Copolymers aus den Bestandteilen Styrol, n-BA und HEMA mit möglichst langen Sequenzlängen kann also durch eine möglichst hohe Polymerisationstemperatur (180°C) und durch die Trennung in ein styrolreiches (hartes) und in ein n-butylacrylatreiches (weiches) Copolymer erreicht werden. Bei dieser Auftrennung des Copolymers in zwei Copolymere wird eine gute Löslichkeit durch die in beiden Gruppen vorhandenen Hydroxygruppen des HEMAs erreicht. Durch die niedrigen Sequenzlängen des HEMA-Anteils werden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen reduziert, und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vermehrt gebildet. Dies bewirkt relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Copolymeren. Ein kleiner Anteil des jeweiligen anderen Monomeren erhöht zusätzlich die Verträglichkeit der beiden Copolymere.

12 Kinetische Untersuchungen von HEMA bei 60°C

12.1 Einleitung

Um die Geschwindigkeit der Copolymerisation der Monomere bei 180°C in Xylol abschätzen zu können, sind kinetische Daten zu den einzelnen Monomeren notwendig. Während für Styrol und n-BA auch bei höheren Temperaturen ausreichend Daten verfügbar sind /1/, wurde das Monomer HEMA nur unvollständig bzw. widersprüchlich untersucht /26,27/. Es ist besonders für die späteren Polymerisationen bei 180°C mit Peroxiden als Initiator entscheidend, inwieweit das Monomer HEMA von der idealen radikalischen Polymerisationskinetik abweicht. Gel- und Glaseffekte während der Polymerisation wirken sich nicht nur stark auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den geforderten hohen Umsätzen aus, sondern erhöhen auch das Molekulargewicht des herzustellenden Polymers (Geleffekt). Eine Erhöhung des Molekulargewichtes ist aber unerwünscht, da sehr niedrige Molekulargewichte erzielt werden sollten. Ein eventuell auftretender Glaseffekt wirkt sich außerdem durch die sehr starke Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit ungünstig auf das Polymerisationsverhalten aus. Zusätzlich können auftretende Gel- und Glaseffekte durch die von ihnen bewirkte, diffusionsbedingte Änderung der Kettenabbruchgeschwindigkeit die Copolymerisationsparameter entscheidend verändern, da die einzelnen Monomere unterschiedlich schnell diffundieren können. Die Copolymerisationsparameter wurden aber, bei den hier interessanten Systemen HEMA-Styrol und HEMA-n-BA, bei sehr niedrigen Umsätzen ermittelt. Es ist also entscheidend zu wissen, ob bei dem Monomer HEMA diese Effekte bei hohen Umsätzen zu beachten sind, oder ob mit einem angenäherten, idealen Verhalten zu rechnen ist. Da eine Überprüfung bei 180°C durch die zu erwartenden hohen Reaktionsgeschwindigkeiten schwierig ist, wurden Versuche bei der wesentlich niedrigeren Temperatur von 60°C durchgeführt. Gel- und Glaseffekte sollten bei dieser Temperatur deutlich erkennbar sein. Die ideale radikalische Polymerisation läßt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_i^{0,5} \cdot \left[\frac{f}{k_t}\right]^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \quad (34)$$

Bei verschiedenen Acrylaten und Methacrylaten (z.B.: 2-Ethylhexylacrylat) liegen aber andere kinetische Verhältnisse vor /25/. So ist in einigen Fällen der Exponent der Monomerkonzentration nicht eins, sondern höher. Zusätzlich können auch Lösungsmittel einen erheblichen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten ausüben. Zuerst wurden deshalb Versuche bei 60°C in dem für Poly-HEMA guten Lösungsmittel Ethanol durchgeführt. Die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Polymerisation erfolgte dann durch Variation des Lösungsmittels (Dioxan, DMF, DMSO, Xylol). Als Initiator wurde Dilaurylperoxid mit einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante von $1,7798 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bei 60°C eingesetzt. Es wurden 4 Meßreihen in jeweils 4 Dilatometern durchgeführt. Bei den einzelnen Meßreihen wurde jeweils die Monomerkonzentration und bei den Meßstationen die Initiatorkonzentration variiert. Ausgewertet wurde nach der Differentialmethode und nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten. Bei der Auswertung nach der Differentialmethode muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Initiatorkonzentration nicht konstant ist und im Laufe der Reaktion abnimmt. Die Initiatorkonzentration geht dabei in die ideale kinetische Gleichung nur mit einem Exponenten von 0,5 ein. Daher ist die durch den Zerfall des Initiators resultierende Abweichung der Initiatorkonzentrationen auch mit einem Exponenten von 0,5 behaftet. Da die Polymerisationszeit kurz im Vergleich zur Halbwertszeit des Initiators ist, kann die Initiatorkonzentration als konstant angenommen werden /26/. Bei einer Reaktionszeit von maximal 18000 sec. (300 min.) resultiert daraus ein *relativer* Fehler der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 14%. Berücksichtigt werden muß allerdings, daß nach so einer langen Reaktionszeit die Reaktionsgeschwindigkeit schon stark abgesunken ist. Der absolute Fehler, welcher durch die gesunkene Initiatorkonzentration verursacht wird, ist vernachlässigbar, wenn die Geschwindigkeit der Polymerisation wesentlich schneller ist als die des Initiatorzerfalles. Folgende Konzentrationen wurden bei den Versuchen verwendet:

Meßreihe Nr. 1	
$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
1,13	25,81
1,13	16,55
1,14	9,28
1,14	4,15

Tab. 12.1.1: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von $\sim 1,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Meßreihe Nr. 2	
$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
0,57	25,76
0,57	16,64
0,57	9,28
0,57	4,32

Tab. 12.1.2: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von $\sim 0,57 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Meßreihe Nr. 3	
$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
0,54	50,51
0,54	38,14
0,55	1,03
0,55	0,73

Tab. 12.1.3: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von $\sim 0,55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Meßreihe Nr. 4	
$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
0,29	30,91
0,30	16,51
0,30	9,37
0,30	4,20

Tab. 12.1.4: Verwendete Initiatorkonzentration bei den Versuchen mit einer HEMA-Konzentration von $\sim 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Sind die Dichten des Monomers und des Polymers bekannt, kann zur Bestimmung der HEMA-Konzentrationen zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) folgende Gleichung verwendet werden:

$$c(t)_{\text{HEMA}} = \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_{\text{max}} \cdot V_{\text{Dilatometer}}} \cdot c_0 \quad (35)$$

Ist die Dichtedifferenz des Monomers zum Polymer nicht bekannt, kann die Konzentration zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) bzw. der Umsatz zur Zeit t aus der Volumenabnahme bei 100%igem Umsatz (V_{100}) errechnet werden. Dieser Wert (V_{100}), welcher auch vom Lösungsmittel abhängig ist, kann über einen ‘‘Grenzwert‘‘ errechnet werden. Dieser ‘‘Grenzwert‘‘ ist die Volumenabnahme einer 1 molaren Monomerlösung von 1 Liter Volumen bei 100%igen Umsatz. Dieser Wert wurde durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igem Umsatz (GC, extrapoliert auf 100% Umsatz) ermittelt. Die so bestimmte Volumenkontraktion einer 1 molaren HEMA-Lösung in Ethanol beträgt bei einem Dilatometervolumen von 1 Liter $26,0 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Wert von V_{100} (Volumenabnahme bei 100%igen Umsatz) kann dann für die einzelnen Dilatometer wie folgt berechnet werden:

$$V_{100} = 26,0 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \cdot c_0 \cdot V_{\text{Dilatometer}} \quad (36)$$

Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) errechnet sich dann mit folgender Funktion:

$$c(t)_{HEMA} = \frac{V_{100} - \Delta V}{V_{100}} \cdot c_0 \quad (37)$$

12.1.1 Meßreihe 1

Aus der Volumenabnahme der einzelnen Dilatometer kann nun der Konzentrationsverlauf mittels obiger Gleichung errechnet werden.

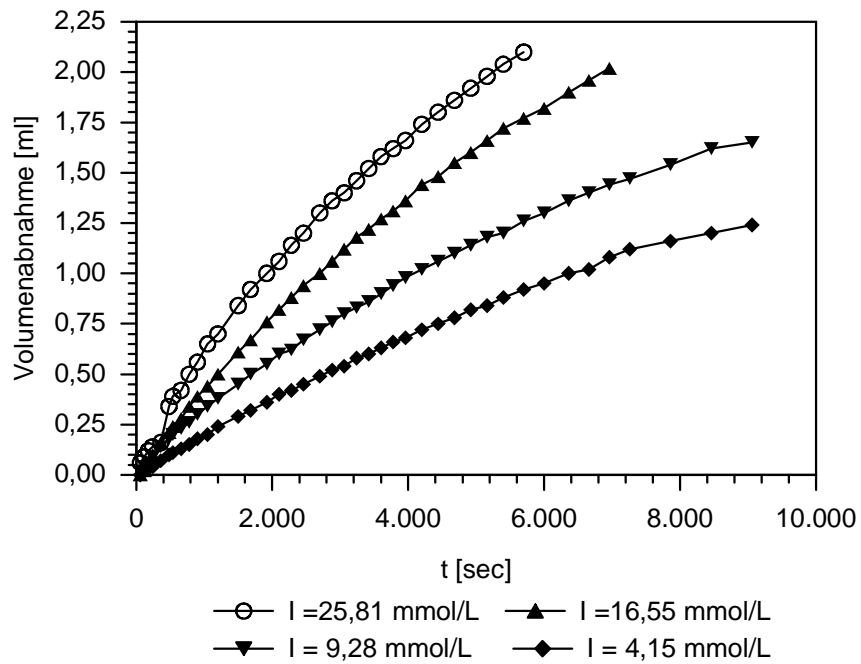


Abb. 12.1.1.1: Volumenabnahme der einzelnen Dilatometer (Meßreihe 1)

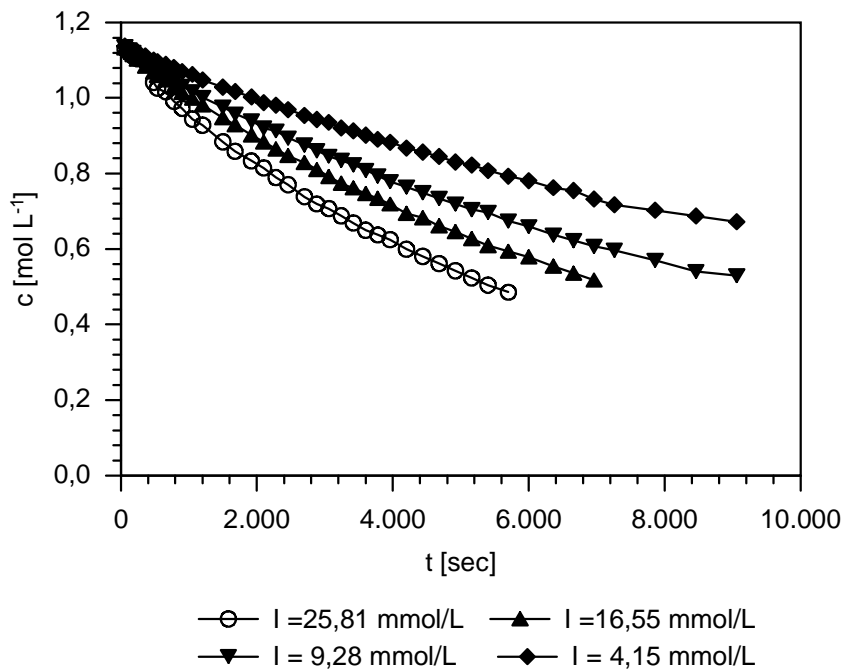


Abb. 12.1.1.2: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 1)

Der Konzentrationsverlauf der Lösungen kann jetzt mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion beschrieben werden. Die Ausgleichsfunktionen haben dabei einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,996. Bei geringeren Monomerkonzentrationen (etwa $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) werden diese Ablesefehler durch die geringere Gesamtvolumenänderung größer.

Meßreihe 1	Ausgleichsfunktionen
Versuch Nr. 1.1	$c(t) = 1,121 \exp(-0,000149 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.2	$c(t) = 1,126 \exp(-0,000113 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.3	$c(t) = 1,116 \exp(-0,000087 \cdot t)$
Versuch Nr. 1.4	$c(t) = 1,129 \exp(-0,000061 \cdot t)$

Tab. 12.1.1.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 1)

Durch Ableitung dieser Ausgleichsfunktionen lassen sich daraus die Reaktionsgeschwindigkeiten (r_t) zur Zeit t bestimmen. Die natürlichen Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten ($\ln r_t$) werden dann gegen die natürlichen Logarithmen der Monomerkonzentrationen ($\ln c_t$) aufgetragen.

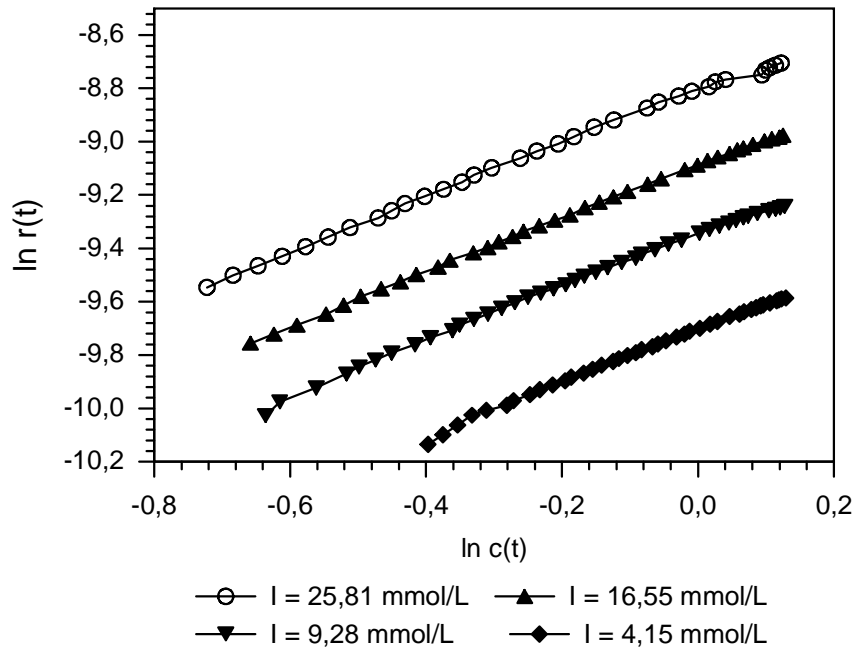


Abb. 12.1.1.3: $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ (Meßreihe 1)

Aus der Steigung der einzelnen Regressionsgeraden wird die Reaktionsordnung n erhalten.

$$\ln r(t) = n \cdot \ln c(t) + b \quad (38)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird aus dem Ordinatenwert bei $\ln c(t) = 0$, dividiert durch die Wurzel der Initiatorkonzentration berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ist dann

$$k_S = \frac{e^b}{[I]^{0,5}} \quad (39)$$

Die ermittelte Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S und die ermittelte Reaktionsordnung n entspricht folgendem Ausdruck aus der idealen radikalischen Polymerisation:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^n \quad (40)$$

Meßreihe 1	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} · sec ⁻¹]
Versuche Nr. 1.1	$\ln r(t) = 0,9978 \cdot \ln c(t) - 8,809$	1,0	$9,30 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.2	$\ln r(t) = 0,9993 \cdot \ln c(t) - 9,089$	1,0	$8,77 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.3	$\ln r(t) = 0,9971 \cdot \ln c(t) - 9,347$	1,0	$9,05 \cdot 10^{-4}$
Versuche Nr. 1.4	$\ln r(t) = 0,9971 \cdot \ln c(t) - 9,704$	1,0	$9,47 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.1.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 1)

Es werden also für die Reaktionsordnung im Bezug auf HEMA Werte sehr nahe bei 1 erhalten. Um auch bei anderen Monomerkonzentrationen die Ordnung des Monomers (HEMA) zu bestimmen, wurden die übrigen Meßreihen nach dem gleichen Schema ausgewertet.

12.1.2 Meßreihe 2

Die Auswertung erfolgt analog der Meßreihe Nr. 1. Es werden im folgendem nur noch die einzelnen Ergebnisse vorgestellt.

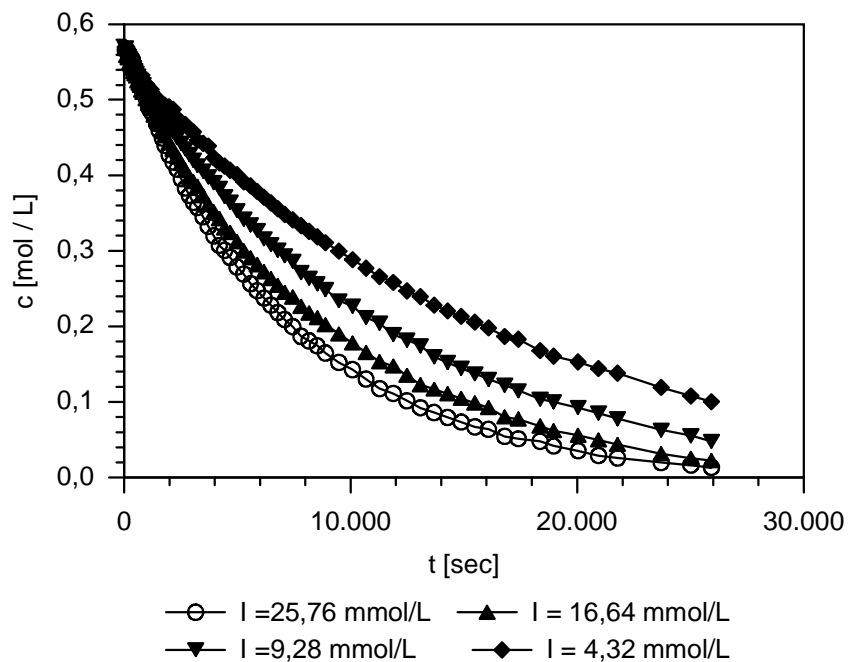


Abb. 12.1.2.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 2)

Meßreihe 2	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 2.1	$c(t) = 0,568 \exp(-0,000138 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.2	$c(t) = 0,568 \exp(-0,000118 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.3	$c(t) = 0,562 \exp(-0,000092 \cdot t)$
Versuch Nr. 2.4	$c(t) = 0,567 \exp(-0,000065 \cdot t)$

Tab. 12.1.2.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 2)

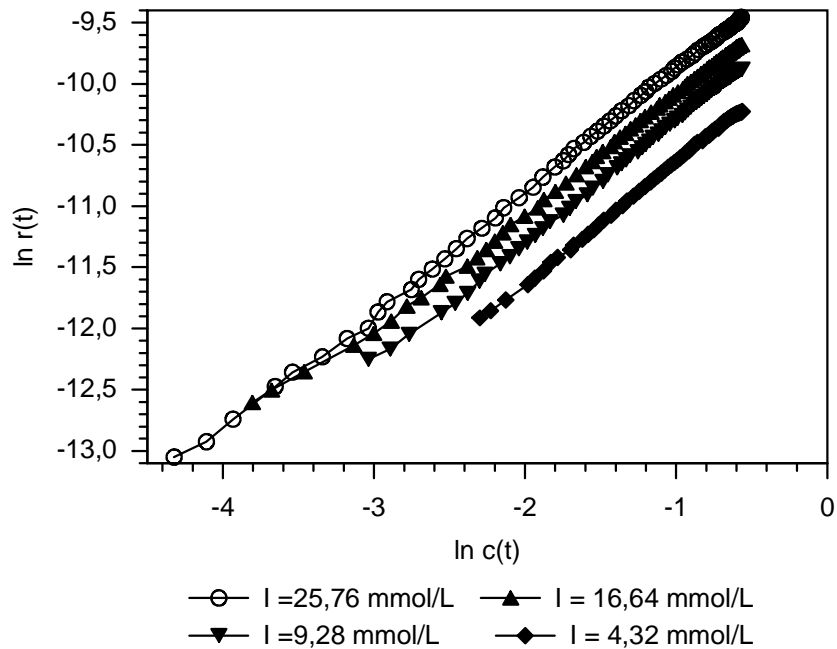


Abb. 12.1.2.2: $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ (Meßreihe 2)

Meßreihe 2	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung	k_S
		Monomer n	$[\text{L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}]$
Versuch Nr. 2.1	$\ln r(t) = 1,0057 \cdot \ln c(t) - 8,875$	1,0	$8,72 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.2	$\ln r(t) = 0,9929 \cdot \ln c(t) - 9,093$	1,0	$8,72 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.3	$\ln r(t) = 1,0057 \cdot \ln c(t) - 9,291$	1,0	$9,57 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 2.4	$\ln r(t) = 0,9970 \cdot \ln c(t) - 9,641$	1,0	$9,92 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.2.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 2)

12.1.3 Meßreihe 3

Die Auswertung erfolgt analog zur Meßreihe 1.

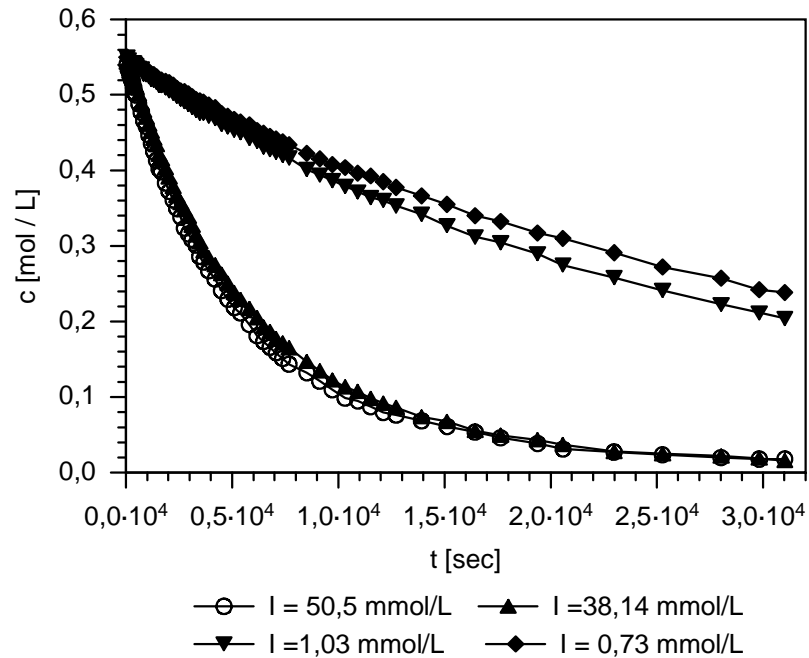


Abb. 12.1.3.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 3)

Die Abnahme der Konzentrationen der Versuche mit hohen Initiatorkonzentrationen ($50,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $38,14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurde statt mit einer Exponentialfunktion mit einer polynomischen Funktion 5. Grades beschrieben.

Meßreihe 3	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 3.1	$c(t) = -1,198 \cdot 10^{-22} \cdot t^5 + 1,196 \cdot 10^{-17} \cdot t^4 - 4,702 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 9,366 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 1,012 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,5446$
Versuch Nr. 3.2	$c(t) = -1,013 \cdot 10^{-22} \cdot t^5 + 1,003 \cdot 10^{-17} \cdot t^4 - 3,965 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 8,144 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 9,401 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,5521$
Versuch Nr. 3.3	$c(t) = 0,538 \exp(-0,0019 \cdot t)$
Versuch Nr. 3.4	$c(t) = 0,542 \exp(-0,0016 \cdot t)$

Tab. 12.1.3.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 3)

Die Polynomfunktionen werden abgeleitet und ergeben dann, wie auch die abgeleiteten Exponentialfunktionen, die Reaktionsgeschwindigkeiten.

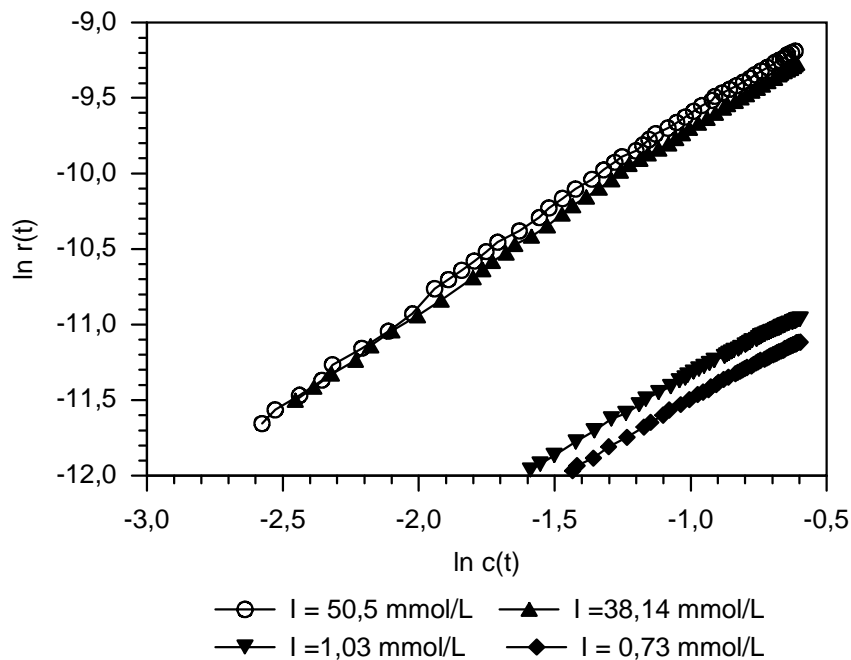


Abb. 12.1.3.2: $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ (Meßreihe 3)

Meßreihe 3	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
Versuch Nr. 3.1	$\ln r(t) = 1,2466 \cdot \ln c(t) - 8,372$	1,2	$1,03 \cdot 10^{-3}$
Versuch Nr. 3.2	$\ln r(t) = 1,1765 \cdot \ln c(t) - 8,539$	1,2	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Versuch Nr. 3.3	$\ln r(t) = 0,9731 \cdot \ln c(t) - 10,363$	1,0	$9,83 \cdot 10^{-4}$
Versuch Nr. 3.4	$\ln r(t) = 0,9579 \cdot \ln c(t) - 10,533$	1,0	$9,87 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.3.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 3)

Bei der Meßreihe Nr. 3 zeigt sich, daß bei sehr hohen Initiatorkonzentrationen die Reaktionsordnung von HEMA höher als 1 liegt. Eine sehr hohe Initiatorkonzentration hat damit Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik von HEMA.

12.1.4 Meßreihe 4

Die Auswertung erfolgt analog zur Meßreihe 1.

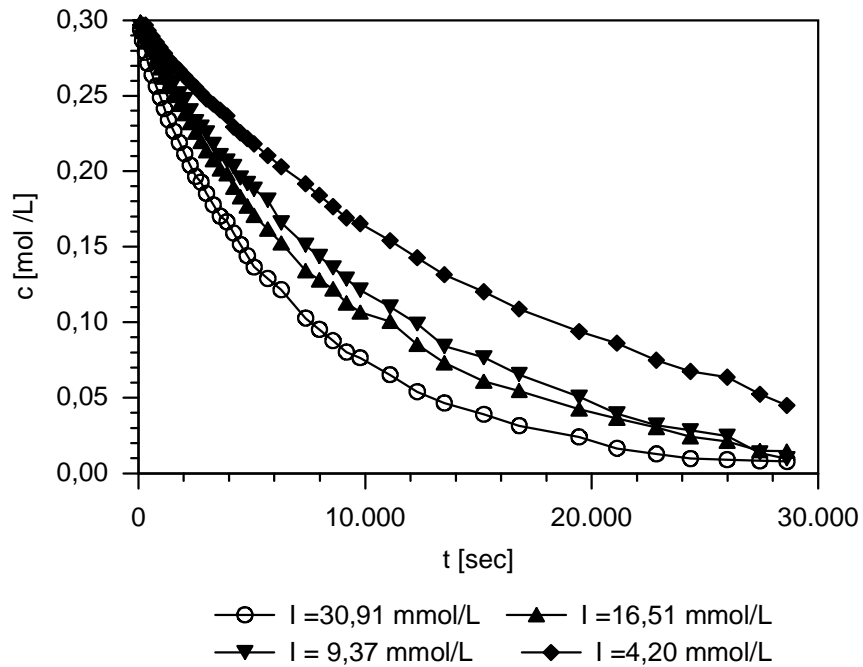


Abb. 12.1.4.1: Konzentrationsabnahme des Monomers (Meßreihe 4)

Meßreihe 4	Ausgleichsfunktion
Versuch Nr. 4.1	$c(t) = -6,611 \cdot 10^{-23} \cdot t^5 + 5,941 \cdot 10^{-18} \cdot t^4 - 2,114 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 3,979 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 4,559 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,2912$
Versuch Nr. 4.2	$c(t) = 0,298 \exp(-0,000108 \cdot t)$
Versuch Nr. 4.3	$c(t) = 0,300 \exp(-0,000095 \cdot t)$
Versuch Nr. 4.4	$c(t) = 0,300 \exp(-0,000062 \cdot t)$

Tab. 12.1.4.1: Ausgleichsfunktionen der Konzentrationsabnahme (Meßreihe 4)

Wie bei der Meßreihe 3 kann die Konzentrationsabnahme des Monomers bei hohen Initiatorkonzentrationen nicht mehr mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden.

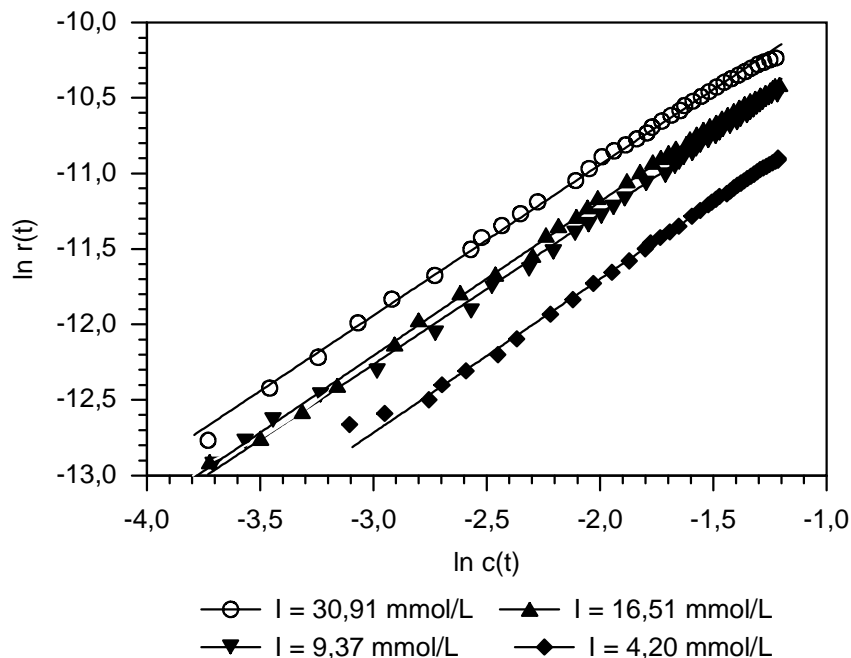


Abb. 12.1.4.2: $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ (Meßreihe 4)

Meßreihe 4	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
Dilatometer Nr. 1	$\ln r(t) = 1,1028 \cdot \ln c(t) - 8,671$	1,1	$9,75 \cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 2	$\ln r(t) = 1,0436 \cdot \ln c(t) - 9,073$	1,0	$8,93 \cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 3	$\ln r(t) = 1,0010 \cdot \ln c(t) - 9,314$	1,0	$9,32 \cdot 10^{-4}$
Dilatometer Nr. 4	$\ln r(t) = 1,0170 \cdot \ln c(t) - 9,664$	1,0	$9,80 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.1.4.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S (Meßreihe 4)

12.2 Zusammenfassung der differentiellen kinetischen Auswertung

Die Auswertung nach der Differentialmethode zeigt, daß bei der Polymerisation von HEMA in Ethanol mit den verwendeten Monomerkonzentrationen kein Gel- oder Glaseffekt auftritt. Dies gilt auch bei sehr hohen Umsätzen. Bei nicht zu hohen Initiatorkonzentrationen ($< 30 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$) beträgt die Reaktionsordnung des Monomers, unabhängig von der Initiatorkonzentration und von der Monomerkonzentration, 1. In unpolaren Lösungsmitteln besteht statt dessen die Möglichkeit einer Addition von

Monomerenpaaren, da z.B. in Chloroform bei 30°C auch in idealverdünnter Lösung HEMA als Dimer nachgewiesen wurde (Bestimmung durch Dampfdruckosmometrie). Eine Addition von Monomerenpaaren hätte allerdings einen Monomereponenten von 2 zur Folge. Eine gemischte Addition, sowohl von Monomerenpaaren, als auch von einzelnen Monomeren, hätte eine Ordnung des Monomers von 1 bis 2 zur Folge. In Ethanol kann diese Art der Addition ausgeschlossen werden, da der Exponentialkoeffizient des Monomers, unabhängig von der Monomerkonzentration, 1 beträgt. Die bei sehr hohen Initiatorkonzentrationen auftretenden Abweichungen zu höheren Ordnungen können mit einem Primärradikalabbruch erklärt werden. Dabei beendet ein sich gerade gebildetes Initiatorradikal die wachsende Kette eines Polymerradikales, ohne vorher ein Monomermolekül addiert zu haben. Die Polymerisation wird durch diesen Sachverhalt verlangsamt. Da die Wahrscheinlichkeit des Primärradikalabbruchs aber von dem Verhältnis der Konzentration des Monomers zu der Konzentration der Polymerradikale abhängig ist, resultiert eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Konzentration des Monomers. Dieser Sachverhalt bewirkt eine von der Initiatorkonzentration abhängige Reaktionsordnung in Bezug auf das Monomer, die größer als 1 ist. Mit steigender Initiatorkonzentration nimmt der Primärradikalabbruch und damit auch die Ordnung der Polymerisation in Bezug auf das Monomer zu. Allerdings kann der Anstieg der Reaktionsordnung auch von anderen Effekten verursacht werden. Ein Beispiel dafür wäre eine Änderung der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante, welche durch induzierten Initiatorzerfall oder durch Änderung der Polarität der Ausgangslösung verursacht wird.

12.2.1 Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_s

Eine Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten k_s bei verschiedenen Initiator- und Monomerkonzentrationen bei differentieller Auswertung zeigt Tabelle 12.2.1.1.

$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{HEMA}} 1,14 [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ [$\text{L}^{0,5}\cdot\text{mol}^{0,5}\cdot\text{sec}^{-1}$]	$c_{\text{HEMA}} 0,56 [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ [$\text{L}^{0,5}\cdot\text{mol}^{0,5}\cdot\text{sec}^{-1}$]	$c_{\text{HEMA}} 0,30 [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ [$\text{L}^{0,5}\cdot\text{mol}^{0,5}\cdot\text{sec}^{-1}$]
0,73	-	$9,85\cdot 10^{-4}$	-
1,03	-	$9,83\cdot 10^{-4}$	-
4,2	$9,47\cdot 10^{-4}$	$9,92\cdot 10^{-4}$	$9,82\cdot 10^{-4}$
9,3	$9,05\cdot 10^{-4}$	$9,57\cdot 10^{-4}$	$9,32\cdot 10^{-4}$
16,6	$8,77\cdot 10^{-4}$	$8,72\cdot 10^{-4}$	$8,93\cdot 10^{-4}$
25,7	$9,30\cdot 10^{-4}$	$8,72\cdot 10^{-4}$	-
30,9	-	-	$9,75\cdot 10^{-4}$
37,1	-	$1,00\cdot 10^{-3}$	-
50,5	-	$1,03\cdot 10^{-3}$	-

Tab. 12.2.1.1: Geschwindigkeitskonstanten k_s in Abhängigkeit der Initiator- bzw. der Monomerkonzentration

Nachfolgend sind die Geschwindigkeitskonstanten k_s in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration c_{HEMA} aufgetragen:

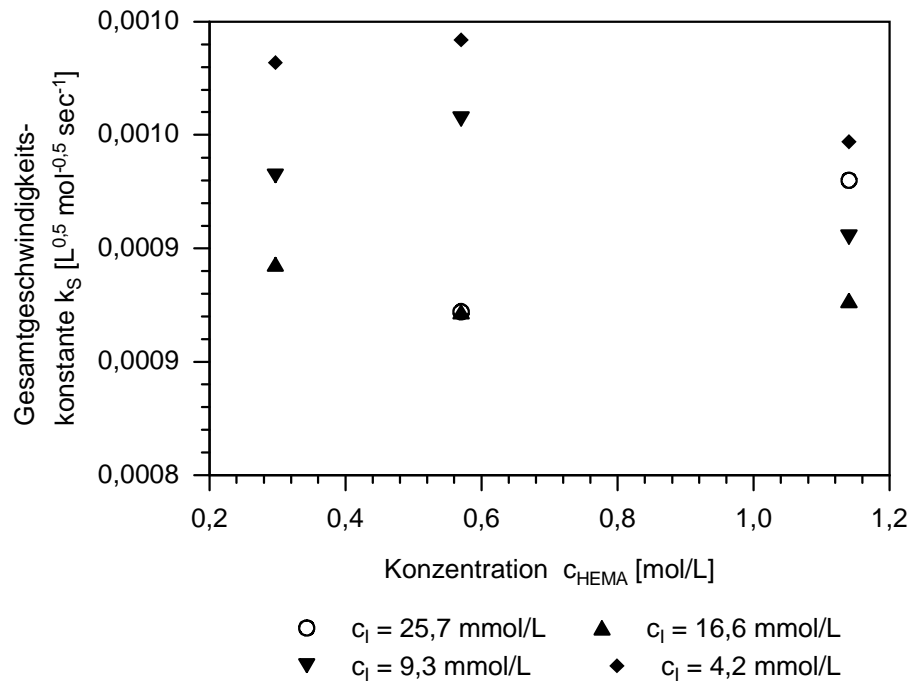


Abb. 12.2.1.1: Geschwindigkeitskonstanten k_s in Abhängigkeit von c_{HEMA}

Da alle Geschwindigkeitskonstanten (k_s) unabhängig von den Monomerkonzentrationen im gleichen Bereich liegen, werden die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten gemittelt.

Für die einzelnen Initiatorkonzentrationen c_I ergeben sich nun folgende gemittelte Geschwindigkeitskonstanten:

Initiatorkonzentration [mmol·L ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} ·sec ⁻¹]
$c_I = 50,5$	$1,028 \cdot 10^{-3}$
$c_I = 37,1$	$1,002 \cdot 10^{-3}$
$c_I = 30,9$	$9,75 \cdot 10^{-4}$
$c_I = 25,7$	$9,02 \cdot 10^{-4}$
$c_I = 16,6$	$8,80 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 9,3$	$9,32 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 4,2$	$9,73 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 1,0$	$9,83 \cdot 10^{-5}$
$c_I = 0,73$	$9,85 \cdot 10^{-5}$

Tab. 12.2.1.2: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_S für die einzelnen Initiatorkonzentrationen

Das nächste Diagramm zeigt die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration:

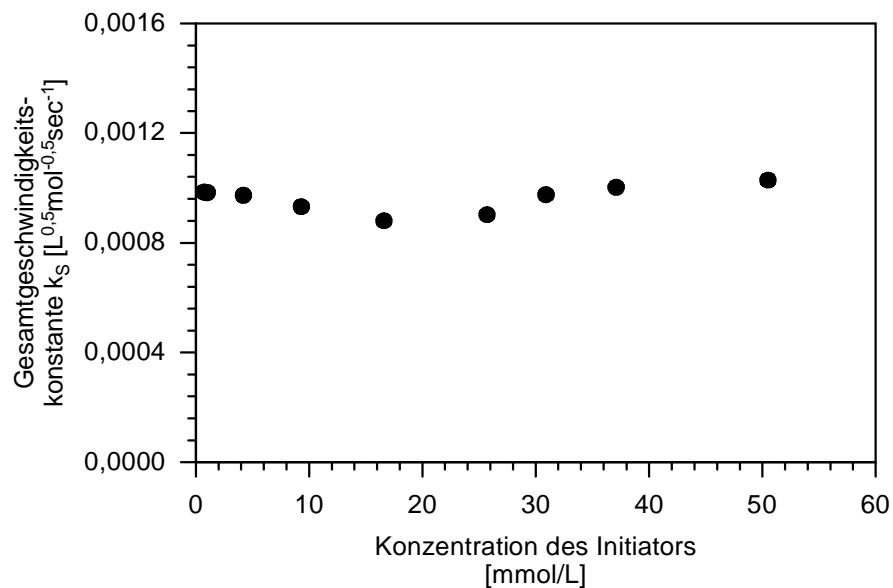


Abb. 12.2.1.2: Geschwindigkeitskonstanten k_S in Abhängigkeit der Initiatoranfangskonzentrationen

Es ist kein Trend der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in Bezug auf die Monomer- bzw. auf die Initiatorkonzentrationen zu erkennen. Aus diesem Grund können die Geschwindigkeitskonstanten gemittelt werden. Die gemittelte Gesamtgeschwindigkeitskonstante, welche aus der Differentialmethode ermittelt wurde, beträgt $0,000962 \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$ in Ethanol bei 60°C .

12.2.2 Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten

In der Literatur /26/ ist bei einer HEMA-Konzentration von $1,505 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einer AIBN-Konzentration von $3,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S von $0,00101 \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestimmt worden. Das Monomer und das Lösungsmittel (2-Methoxyethanol, Reaktionstemperatur 60°C) wurden aufwendig gereinigt. Die Polymerisation von HEMA in Substanz zeigt, anders als in dieser Arbeit, eine Polymerisation mit kennzeichnendem Gel- und Glaseffekt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ist sehr viel höher und beträgt $0,00242 \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$ /27/.

12.2.3 Fehlerdiskussion

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S sollte vollkommen unabhängig von der Monomer- bzw. von der Initiatorkonzentration sein. Die Abweichungen können durch Fehler beim Einwiegen des Initiators oder des Monomers entstanden sein. Gasblasen und Temperaturschwankungen im Dilatometer führen zu weiteren Fehlern. Ein Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit mit den Literaturwerten /28/ ist aufgrund des unterschiedlichen Initiators (AIBN) schlecht möglich. Kleine Mengen an Luftsauerstoff, welche die Polymerisation stark verlangsamen /28/, können die Abweichungen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erklären. Oxidationsmittel können einen Abbruch der wachsenden Kette bewirken /29/ und so die Polymerisation verlangsamen. Durch die Aufheizphase ist auch der Startzeitpunkt der Polymerisation mit einem Fehler behaftet. Besonders bei niedrigen Monomerkonzentrationen ($c_{\text{HEMA}} < 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) können die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten einen höheren Fehler haben, welcher auf die kleine Gesamtvolumenänderung zurückzuführen ist. Bei der Differentialmethode

ist zusätzlich die Initiatorkonzentration nicht konstant (Halbwertszeit 36000 sec. (600 min.)). Um die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen nach der Differentialmethode zu überprüfen, wurde zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S und die Ordnung der Polymerisation mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt.

12.3 Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Bei der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten muß zunächst die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r_0) bestimmt werden. Hierzu werden die bei der Differentialmethode gewonnenen Funktionen differenziert. Die Steigung dieser Funktionen bei $t = 0$ entspricht den negativen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten.

Initiatorkonzentration [mmol · L ⁻¹]	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit [mol · L ⁻¹ · sec ⁻¹]			
	$c_{\text{HEMA}} = 1,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{HEMA}} = 0,57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{HEMA}} = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{HEMA}} = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
50,5	-	-	$1,01 \cdot 10^{-4}$	-
37,1	-	-	$9,40 \cdot 10^{-5}$	-
30,9	-	-	-	$4,57 \cdot 10^{-5}$
25,7	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$	-	-
16,6	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	-	$3,20 \cdot 10^{-5}$
9,3	$9,73 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	-	$2,65 \cdot 10^{-5}$
4,2	$6,90 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	-	$1,85 \cdot 10^{-5}$
1,0	-	-	$1,73 \cdot 10^{-5}$	-
0,73	-	-	$1,48 \cdot 10^{-5}$	-

Tab. 12.3.1: Zusammenstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten

Um die Reaktionsordnung von HEMA zu überprüfen, wird nun, bei konstanter Initiatoranfangskonzentration, der natürliche Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen den natürlichen Logarithmus der Monomerkonzentration bei $t = 0$ aufgetragen. Die Auswertung erfolgt dann wie bei der Differentialmethode.

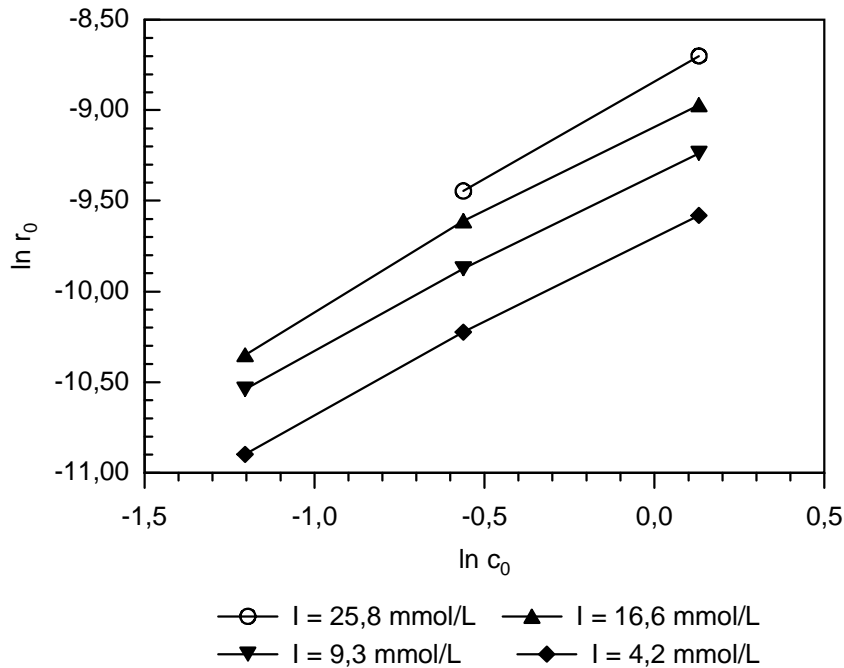


Abb. 12.3.1: Auftragung von $\ln r_0$ gegen $\ln [\text{HEMA}]_0$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_S und der Reaktionsordnung des Monomers (HEMA)

Die dazugehörigen Ausgleichsgraden sind:

Initiatorkonzentration [mmol · L ⁻¹]	Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [L ^{0,5} · mol ^{-0,5} · sec ⁻¹]
25,8	$\ln r_0 = 1,0774 \cdot \ln c_0 - 8,8405$	1,1	$9,01 \cdot 10^{-4}$
16,6	$\ln r_0 = 1,0311 \cdot \ln c_0 - 9,082$	1,0	$8,83 \cdot 10^{-4}$
9,3	$\ln r_0 = 0,9735 \cdot \ln c_0 - 9,3527$	1,0	$9,00 \cdot 10^{-4}$
4,2	$\ln r_0 = 0,9852 \cdot \ln c_0 - 9,6973$	1,0	$9,50 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12.3.2: Bestimmung der Ordnung der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k_S

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten erhält man, wie auch nach der Differentialmethode bei nicht zu hohen Initiatorkonzentrationen, eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf das Monomer.

12.3.1 Vergleich der Ergebnisse der Differentialmethode mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Sowohl die Differentialmethode, als auch die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zeigen keine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsordnung des Monomers von der Monomerkonzentration, als auch von der Initiatorkonzentration, wenn diese nicht zu hoch ist. Die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers ist, wie es das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz der radikalischen Polymerisation fordert, erster Ordnung. Um den Fehler, welcher durch den Initiatorzerfall bei der Differentialmethode auftritt, abzuschätzen, werden die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S verglichen.

Initiator- konzentration [mmol·L ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeits- konstante k_S Differentialmethode [L ^{0,5} ·mol ^{0,5} ·sec ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeits- konstante k_S Methode der Anfangsgeschwindigkeiten [L ^{0,5} ·mol ^{0,5} ·sec ⁻¹]
25,8	9,00·10 ⁻⁴	9,01·10 ⁻⁴
16,6	8,83·10 ⁻⁴	8,83·10 ⁻⁴
9,3	9,33·10 ⁻⁴	9,00·10 ⁻⁴
4,2	9,67·10 ⁻⁴	9,50·10 ⁻⁴
∅	9,21·10 ⁻⁴	9,09·10 ⁻⁴
Lit.: /26/	1,01·10 ⁻⁴	-

Tab. 12.3.1.1: Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S sind im Rahmen der Meßungenauigkeiten identisch. Der systematische Fehler, der durch den bei der Differentialmethode nicht berücksichtigten Initiatorzerfall verursacht wird, ist nicht zu erkennen. Dieser

Fehler müßte besonders bei längeren Reaktionszeiten (bei niedrigen Monomer- bzw. Initiatorkonzentrationen) verstärkt auftreten, da während der Polymerisation die Initiatorkonzentration, bedingt durch den Zerfall des Initiators, abnimmt. Die Reaktionsordnung der Monomerkonzentration ist aber auch bei niedrigen Monomer- bzw. Initiatorkonzentrationen von erster Ordnung. Ein Nachteil der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten ist die schlechte Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Dieser Fehler kann durch Verwendung einer Ausgleichsfunktion, welche den Konzentrationsverlauf des Monomers während der Polymerisation beschreibt, wesentlich verringert werden. Fehler beim Einwiegen der Edukte, Ablesefehler der Volumenkontraktion im Dilatometer und Temperaturschwankungen der Reaktionslösung stellen weitere mögliche Fehlerquellen dar.

Mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten kann zusätzlich die Ordnung des Initiators festgestellt werden.

12.3.2 Bestimmung der Ordnung des Initiators

Ist die Anfangsgeschwindigkeit einer radikalischen Polymerisation bekannt, kann bei konstanter Monomerkonzentration die Ordnung der Reaktion in Bezug auf den Initiator festgestellt werden. Dabei wird ausgenutzt, daß am Anfang der Polymerisation die Monomerkonzentration konstant ist. Die Ordnung des Initiators hat bei der idealen radikalischen Polymerisation einen Wert von 0,5.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_i^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \cdot \left[\frac{f}{k_t}\right]^{0,5} \quad (38)$$

Zur Bestimmung dieses Wertes wird nun bei konstanter Monomerkonzentration der natürliche Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen den natürlichen Logarithmus der Initiatoranfangskonzentration aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt die Ordnung des Initiators. Die Monomerkonzentrationen aus Meßreihe 2 und 3 ($0,57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wurden zusammengefaßt zu einer mittleren Monomerkonzentration von $0,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

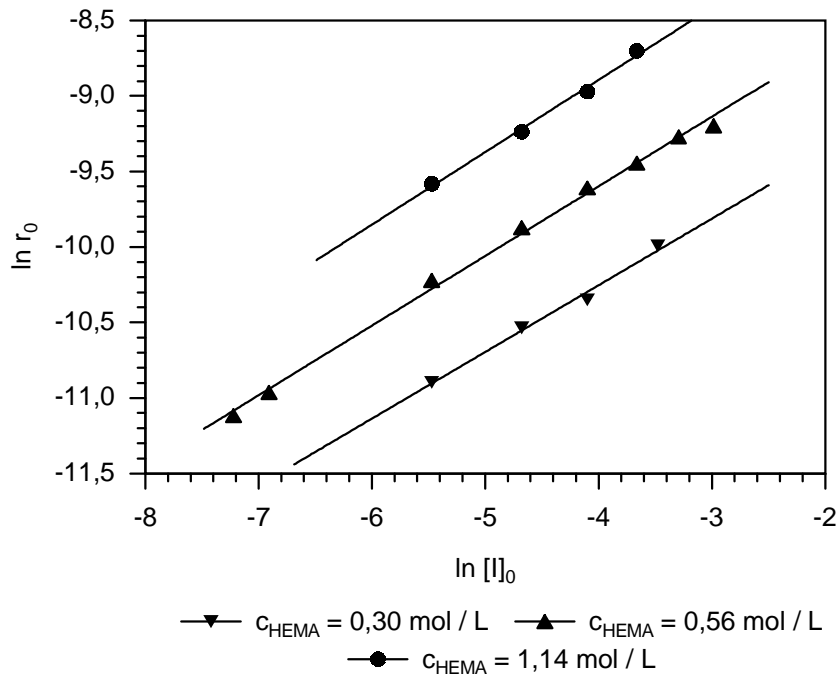


Abb. 12.3.2.1: Auftragung von $\ln r_0$ gegen $\ln [I]_0$ zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators

Die hier resultierenden Ausgleichfunktionen lauten:

Monomerkonzentration [mol·L ⁻¹]	Ausgleichsfunktion	Reaktionsordnung des Initiators
1,14	$\ln r_0 = 0,4796 \cdot \ln c_0 - 6,9744$	0,48
0,56	$\ln r_0 = 0,4610 \cdot \ln c_0 - 7,7552$	0,46
0,30	$\ln r_0 = 0,4412 \cdot \ln c_0 - 8,4893$	0,44

Tab. 12.3.2.1: Ausgleichsfunktionen zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators

Die Ordnung der Reaktion in Bezug auf den Initiator stimmt näherungsweise mit dem Wert von 0,5, welcher die ideale Reaktionskinetik beschreibt, überein. Die Reaktionsordnung des Initiators, die bei niedrigen Monomerkonzentration erhalten wird, ist, wie schon bei den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten, mit Fehlern behaftet. In Ethanol tritt also kein unerwünschter Gel- oder Glaseffekt auf.

Um zu untersuchen, ob diese Effekte möglicherweise bei anderen Lösungsmitteln auftreten, oder ob die Polymerisationsgeschwindigkeit lösungsmittelabhängig ist, wurden Versuche in anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese Versuche sollten weiterhin zeigen, ob auch in nicht idealen Lösungsmitteln für das PolyHEMA mit einem idealen Verhalten bei der Polymerisation von HEMA bei 60°C zu rechnen ist.

13 Untersuchungen der Polymerisation von HEMA bei 60°C in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von HEMA in Abhängigkeit der Polarität der Lösungsmittel wurden folgende Lösungsmittel verwendet: Dioxan (DK=2,2), Dimethylformamid (DMF) (DK=36,7), Dimethylsulfoxyd (DMSO) (DK=48,9) und das bei der Copolymerisation zu verwendende Xylol (DK=2,4). Es werden im folgenden nur die Ergebnisse vorgestellt.

13.1 Versuche mit Dioxan als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen mit Dioxan als Lösungsmittel.

Versuch	$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
1	0,296	37,11
2	0,299	16,51
3	0,300	4,17
4	0,301	0,74
5	0,441	37,11
6	0,445	16,49
7	0,447	4,12
8	0,448	0,726

Tab. 13.1.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in Dioxan

Die Auswertung erfolgt nach der Differentialmethode mit pseudokonstanter Initiatorkonzentration. Die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Volumen-Zeit-Funktionen wurden in Konzentrations-Zeit-Funktionen umgerechnet. Der zur Umrechnung erforderliche Wert bei 100%igen Umsatz (V_{100}) wurde wieder durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igem Umsatz bestimmt. Die Volumenkontraktion, welche bei 1 Liter einer 1 molaren HEMA enthaltenden Dioxanlösung erhalten wird, beträgt $24,2 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ und unterscheidet sich somit von dem Wert für Ethanol ($26,0 \text{ mL}$). Mit diesem neuen Wert kann dann V_{100} (Gleichung 36) und damit die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) errechnet werden (Gleichung 37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgende Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktion
1	$c(t) = 0,294 \exp(-1,21 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
2	$c(t) = 0,306 \exp(-8,98 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
3	$c(t) = 0,297 \exp(-4,17 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
4	$c(t) = 0,309 \exp(-3,50 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
5	$c(t) = 0,4354 \exp(-1,18 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
6	$c(t) = 0,4480 \exp(-8,27 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
7	$c(t) = 0,4496 \exp(-3,63 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
8	$c(t) = 0,4475 \exp(-1,25 \cdot 10^{-5} \cdot t)$

Tab. 13.1.2: Ausgleichsfunktionen welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in Dioxan beschreiben

Die Reaktionsgeschwindigkeiten zur Zeit t können aus den Ableitungen der Ausgleichsfunktionen ermittelt werden. Folgende Tabelle zeigt die Auswertung der Versuche in Dioxan:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} · sec ⁻¹]
1	$\ln r(t) = 0,9991 \cdot \ln c(t) - 9,023$	1,0	$6,27 \cdot 10^{-4}$
2	$\ln r(t) = 0,9969 \cdot \ln c(t) - 9,324$	1,0	$6,93 \cdot 10^{-4}$
3	$\ln r(t) = 0,9995 \cdot \ln c(t) - 10,087$	1,0	$6,45 \cdot 10^{-4}$
4	$\ln r(t) = 0,9651 \cdot \ln c(t) - 10,305$	1,0	$1,23 \cdot 10^{-3}$
5	$\ln r(t) = 0,9994 \cdot \ln c(t) - 9,043$	1,0	$6,13 \cdot 10^{-4}$
6	$\ln r(t) = 1,0303 \cdot \ln c(t) - 9,368$	1,0	$6,65 \cdot 10^{-4}$
7	$\ln r(t) = 0,9990 \cdot \ln c(t) - 10,221$	1,0	$5,67 \cdot 10^{-4}$
8	$\ln r(t) = 0,9986 \cdot \ln c(t) - 11,031$	1,0	$4,58 \cdot 10^{-4}$
∅		1,0	$6,35 \cdot 10^{-4}$

Tab. 13.1.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S im Lösungsmittel Dioxan

Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_S beträgt $6,35 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich des Monomers HEMA. Bei sehr kleinen Initiatorkonzentrationen ist allerdings die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S wesentlich höher. Diese Abweichung lässt sich auf die nur sehr schwer zu bestimmende Steigung der Konzentrations-Zeit-Kurven und damit auf die nur geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen. Auch die verwendeten niedrigen Monomerkonzentrationen führen zu einer kleineren Volumenabnahme während der Polymerisation und damit zu größeren Ablesefehlern. Höhere Monomerkonzentrationen sind nicht möglich, da sonst das Polymer ausfällt, und somit eine Fällungspolymerisation auftritt. Die Polymerisation ist somit in Dioxan etwas langsamer als in Ethanol.

13.2 Versuche mit DMF als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen mit DMF als Lösungsmittel:

Versuch	$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
1	0,292	37,12
2	0,295	16,49
3	0,296	4,13
4	0,301	0,724
5	0,557	37,11
6	0,562	16,49
7	0,565	4,15
8	0,566	0,741

Tab. 13.2.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in DMF

Die Auswertung erfolgt wieder nach der Differentialmethode mit pseudokonstanter Initiatorkonzentration. Die Volumenkontraktion, welche bei 1 Liter einer 1 molaren HEMA enthaltende Dimethylformamidlösung erhalten wird, beträgt $24,9 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ und unterscheidet sich somit von den Werten für Dioxan und für Ethanol. V_{100} kann nun für die verwendeten Dilatometer ausgerechnet werden. Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) errechnet sich nach Gleichung (37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgenden Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktion
1	$c(t) = 0,287 \exp(-1,82 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
2	$c(t) = 0,294 \exp(-1,30 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
3	$c(t) = 0,294 \exp(-6,63 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
4	$c(t) = 0,309 \exp(-2,43 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
5	$c(t) = 0,534 \exp(-1,82 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
6	$c(t) = 0,543 \exp(-1,26 \cdot 10^{-4} \cdot t)$
7	$c(t) = 0,557 \exp(-7,00 \cdot 10^{-5} \cdot t)$
8	$c(t) = 0,565 \exp(-3,00 \cdot 10^{-5} \cdot t)$

Tab. 13.2.2: Ausgleichsfunktionen, welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in DMF beschreiben

Die Auswertung erfolgt wie beim Dioxan. Die Ausgleichsgeraden der Auftragung $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ lauten:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
1	$\ln r(t) = 1,0213 \cdot \ln c(t) - 8,5722$	1,0	$9,83 \cdot 10^{-4}$
2	$\ln r(t) = 1,0104 \cdot \ln c(t) - 8,9408$	1,0	$1,02 \cdot 10^{-3}$
3	$\ln r(t) = 0,9990 \cdot \ln c(t) - 9,6699$	1,0	$9,83 \cdot 10^{-4}$
4	$\ln r(t) = 0,9991 \cdot \ln c(t) - 10,6723$	1,0	$(8,62 \cdot 10^{-4})$
5	$\ln r(t) = 1,0404 \cdot \ln c(t) - 8,5133$	1,0	$1,04 \cdot 10^{-3}$
6	$\ln r(t) = 1,1039 \cdot \ln c(t) - 8,8013$	1,1	$1,17 \cdot 10^{-3}$
7	$\ln r(t) = 0,9683 \cdot \ln c(t) - 9,5893$	1,0	$1,06 \cdot 10^{-3}$
8	$\ln r(t) = 1,08454 \cdot \ln c(t) - 10,3553$	1,0	$1,17 \cdot 10^{-3}$
∅		1,0	$1,06 \cdot 10^{-3}$

Tab. 13.2.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S im Lösungsmittel DMF

Aus den Ausgleichsgraden erhält man wieder die Ordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion. Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeitskonstante beträgt jetzt $k_S 1,06 \cdot 10^{-4} L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$ bei einer Reaktionsordnung bezüglich des Monomers von 1. Die Polymerisation ist in DMF somit etwas schneller als in Ethanol.

13.3 Versuche mit DMSO als Lösungsmittel

Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Konzentrationen bei den Versuchen in DMSO.

Versuch	$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
1	0,297	37,11
2	0,300	16,49
3	0,302	4,12
4	0,302	0,726
5	0,557	37,09
6	0,562	16,48
7	0,565	4,18
8	0,566	0,729

Tab. 13.3.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in DMSO

Die Auswertung erfolgt wieder nach der Differentialmethode. Der zur Umrechnung der Volumen - Zeit - Funktion erforderliche Wert bei 100%igen Umsatz (V_{100}) wurde wieder durch mehrere Polymerisationsversuche mit nahezu 100%igen Umsatz bestimmt. Der Grenzwert der Volumenkontraktion von einem Liter einer 1 molaren HEMA-Lösung in DMSO ist allerdings nicht mehr konstant für unterschiedliche HEMA-Konzentrationen. Dieses spricht für eine Reaktion der Radikale mit dem Lösungsmittel. Damit gehen die Lösungsmittelkonzentration und die Monomerkonzentration mit in den Grenzwert ein. Die Volumenänderung bei 100%igen Umsatz in mL errechnet sich dann, je nach Monomerkonzentration, nach:

$$V_{100} = 6,439 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{Dilatometer}} \text{ bei einer Konzentration von } 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$V_{100} = 12,54 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{Dilatometer}} \text{ bei einer Konzentration von } 0,57 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Die jeweilige Konzentration des Monomers HEMA zur Zeit t ($c(t)_{\text{HEMA}}$) errechnet sich dann nach Gleichung (37). Die erhaltenen Konzentrationsabnahmen besitzen folgende Ausgleichsfunktionen:

Versuch	Ausgleichsfunktionen
1	$c(t) = 4,453 \cdot 10^{-26} \cdot t^6 - 3,521 \cdot 10^{-21} \cdot t^5 + 1,123 \cdot 10^{-16} \cdot t^4 - 1,869 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 1,765 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 9,719 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,293$
2	$c(t) = 4,484 \cdot 10^{-26} \cdot t^6 - 2,851 \cdot 10^{-21} \cdot t^5 + 7,554 \cdot 10^{-17} \cdot t^4 - 1,123 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 1,085 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 7,333 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,301$
3	$c(t) = 3,232 \cdot 10^{-24} \cdot t^6 - 9,293 \cdot 10^{-20} \cdot t^5 + 1,003 \cdot 10^{-15} \cdot t^4 - 5,584 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 2,116 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 8,359 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,304$
4	$c(t) = -2,031 \cdot 10^{-24} \cdot t^6 + 5,656 \cdot 10^{-20} \cdot t^5 - 5,670 \cdot 10^{-16} \cdot t^4 - 2,638 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 6,501 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 2,312 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,303$
5	$c(t) = 2,437 \cdot 10^{-24} \cdot t^6 - 1,252 \cdot 10^{-19} \cdot t^5 + 1,933 \cdot 10^{-15} \cdot t^4 - 1,420 \cdot 10^{-11} \cdot t^3 + 6,458 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 2,310 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,560$
6	$c(t) = 8,925 \cdot 10^{-26} \cdot t^6 - 6,116 \cdot 10^{-21} \cdot t^5 + 1,718 \cdot 10^{-16} \cdot t^4 - 2,612 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 2,448 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 1,535 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,575$
7	$c(t) = 2,244 \cdot 10^{-24} \cdot t^6 - 6,797 \cdot 10^{-20} \cdot t^5 + 7,809 \cdot 10^{-16} \cdot t^4 - 4,435 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 + 1,655 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 8,348 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,569$
8	$c(t) = 2,984 \cdot 10^{-27} \cdot t^6 - 2,323 \cdot 10^{-22} \cdot t^5 + 7,667 \cdot 10^{-18} \cdot t^4 - 1,528 \cdot 10^{-13} \cdot t^3 + 2,403 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 - 3,533 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,573$

Tab. 13.3.2: Ausgleichsfunktionen, welche die Konzentrationsabnahme des Monomers HEMA in DMSO beschreiben

Die Auswertung erfolgt wie bei den anderen Lösungsmitteln. Die Ausgleichsgraden der Auftragung von $\ln r(t)$ gegen $\ln c(t)$ lauten:

Versuch	Lineare Ausgleichsgrade	Reaktionsordnung Monomer n	k_s [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} · sec ⁻¹]
1	$\ln r(t) = 1,3697 \cdot \ln c(t) - 7,4543$	1,4	$3,00 \cdot 10^{-3}$
2	$\ln r(t) = 1,2446 \cdot \ln c(t) - 8,0291$	1,2	$2,53 \cdot 10^{-3}$
3	$\ln r(t) = 1,4414 \cdot \ln c(t) - 8,3444$	1,4	$3,70 \cdot 10^{-3}$
4	$\ln r(t) = 1,8109 \cdot \ln c(t) - 8,7389$	1,8	$5,93 \cdot 10^{-3}$
5	$\ln r(t) = 1,2032 \cdot \ln c(t) - 7,7921$	1,2	$2,15 \cdot 10^{-3}$
6	$\ln r(t) = 1,2560 \cdot \ln c(t) - 8,0823$	1,3	$2,40 \cdot 10^{-3}$
7	$\ln r(t) = 1,6334 \cdot \ln c(t) - 8,6086$	1,6	$2,82 \cdot 10^{-3}$
8	$\ln r(t) = 2,2574 \cdot \ln c(t) - 9,0130$	2,3	$4,50 \cdot 10^{-3}$

Tab. 13.3.3: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Lösungsmittel DMSO

Die Polymerisation des Monomers HEMA in DMSO läßt sich mit der idealen radikalischen Polymerisationskinetik nicht mehr beschreiben. Eine Möglichkeit, den beobachteten Reaktionsverlauf zu erklären, ist die Annahme, daß das Lösungsmittel DMSO in die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Initiators eingeht und diese stark beschleunigt. Bei niedriger Monomerkonzentration ist, bedingt durch die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, der Initiatorzerfall nicht mehr wesentlich langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dies erklärt die mit abnehmender Monomerkonzentration immer höher werdende Reaktionsordnung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit fällt damit bei nicht mehr vernachlässigbarem Initiatorzerfall schneller, als bei einer Reaktion 1. Ordnung zu erwarten ist. Die Auswertung nach der Differentialmethode, welche von einer konstanten Initiatorkonzentration ausgeht, zeigt dann eine von der Initiatorkonzentration abhängige höhere Ordnung des Monomers an. Sollte diese Annahme zutreffen, müßte die Auswertung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten die wahre Ordnung des Monomers angeben, da die Initiatorkonzentration dort konstant bleibt. Durch Ableiten der Ausgleichsfunktionen der Monomerkonzentrationen erhält man bei $t = 0$ die negative Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.

Initiator- konzentration [mmol·L ⁻¹]	negative Reaktionsgeschwindigkeit bei t = 0 c _{HEMA} = 0,30 mol·L ⁻¹ [mol·L ⁻¹ ·sec ⁻¹]	negative Reaktionsgeschwindigkeit bei t = 0 c _{HEMA} = 0,57 mol·L ⁻¹ [mol·L ⁻¹ ·sec ⁻¹]
0,73	1,783 · 10 ⁻⁵	3,533 · 10 ⁻⁵
4,15	4,112 · 10 ⁻⁵	8,348 · 10 ⁻⁵
16,48	7,333 · 10 ⁻⁵	1,535 · 10 ⁻⁴
37,10	9,875 · 10 ⁻⁵	2,310 · 10 ⁻⁴

Tab. 13.3.4: negative Anfangsreaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen in DMSO

Nach Logarithmierung und Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln c_{\text{HEMA}}$ ergeben sich folgende Ausgleichsgeraden. Die Berechnung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt wie bei den anderen Lösungsmitteln.

Initiator- konzentration [mmol·L ⁻¹]	Ausgleichsgraden	Reaktionsordnung Monomer n	k [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} · sec ⁻¹]
0,73	$\ln r(t) = 1,0692 \cdot \ln c(t) - 9,6364$	1,1	2,42 · 10 ⁻³
4,15	$\ln r(t) = 1,1075 \cdot \ln c(t) - 8,7546$	1,1	2,45 · 10 ⁻³
16,48	$\ln r(t) = 1,1552 \cdot \ln c(t) - 8,1201$	1,2	2,32 · 10 ⁻³
37,10	$\ln r(t) = 1,3291 \cdot \ln c(t) - 7,6094$	1,3	2,42 · 10 ⁻³
∅		1,2	2,43 · 10 ⁻³

Tab. 13.3.5: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_s mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten werden, wie erwartet, Ordnungen im Bezug auf das Monomer von etwa 1 erhalten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Steigung der Ausgleichsgraden nur durch zwei Punkte bestimmt wird und so ein sehr großer Fehler resultiert. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nicht direkt mit den in anderen Lösungsmitteln erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeiten vergleichen, da bei DMSO als Lösungsmittel eine wesentlich höhere Initiatorzerfallsgeschwindigkeit zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten führt. Zusätzlich können allerdings andere Reaktionen, wie der Abbruch des Radikals der wach-

senden Kette mit dem Lösungsmittel, die Polymerisationsgeschwindigkeit verringern. Diese Reaktion hätte eine nicht linear von der Monomerkonzentration abhängige Volumenkontraktion, wie sie auch beobachtet worden ist, zur Folge.

Da Xylol für die späteren Copolymerisationsversuche als Lösungsmittel verwendet wird, wurde auch die Reaktionskinetik in Xylol untersucht.

13.4 Versuche mit Xylol als Lösungsmittel

Da das PolyHEMA nur sehr schlecht in Xylol als Lösungsmittel löslich ist, wurden hier nur sehr niedrige Monomerkonzentrationen verwendet. Folgende Tabelle zeigt die hier verwendeten Konzentrationen.

Versuch	$c_{\text{HEMA}} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$c_{\text{Initiator}} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}]$
1	0,144	37,12
2	0,145	25,77
3	0,146	9,306
4	0,147	4,145
5	0,296	37,11
6	0,299	16,49
7	0,301	4,123
8	0,301	0,726

Tab. 13.4.1: Verwendete Konzentrationen bei den Versuchen in Xylol

Die Auswertung der Reaktionskinetik konnte nicht nach der Differentialmethode erfolgen, da auch bei den verwendeten niedrigen Monomerkonzentrationen eine Fällungspolymerisation auftrat. Dabei erhöht sich die Polymerisationsgeschwindigkeit sofort nach dem Beginn der Versuche durch einen sofort einsetzenden starken Geleffekt auf etwa das Doppelte der am Anfang gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit. Am Ende der Polymerisation erfolgt dann eine starke Verminderung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch den einsetzenden Glaseffekt, so daß auch nach mehreren Stunden kein vollständiger

Umsatz des Monomers erzielt wird. Da bei der späteren Copolymerisation des Monomers HEMA bei den dort verwendeten Temperaturen mit einer Lösungspolymerisation gerechnet wird, wurde die Polymerisationskinetik in Xylol bei 60°C nicht weiter ausgewertet.

Ein Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann Auskunft über die Abhängigkeit der Polymerisation von der Polarität der Lösungsmittel geben.

13.5 Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten. Bei größer werdender Dielektrizitätskonstante steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante an. Eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die Dimroth-Energien E_T oder gegen die Hildebrand'schen Lösungsparameter ergibt keinen sinnvollen Zusammenhang. Die Polymerisation von HEMA erfolgt in allen Lösungsmitteln, in denen das Polymer löslich ist, nach der idealen radikalischen Polymerisationskinetik. Es konnte gezeigt werden, daß Dilauroylperoxid für die Polymerisation von HEMA bei den niedrigen Temperaturen von 60°C geeignet ist.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante DK	Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} ·sec ⁻¹]
Dioxan	2,2	$6,35 \cdot 10^{-4}$
Ethanol	24,3	$9,21 \cdot 10^{-4}$
DMF	36,7	$1,06 \cdot 10^{-3}$
DMSO	48,9	($2,43 \cdot 10^{-3}$) eventuell höhere Initiatorzerfallsgeschwindigkeit

Tab. 13.5.1 Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Das nachfolgende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten von der Dielektrizitätskonstante.

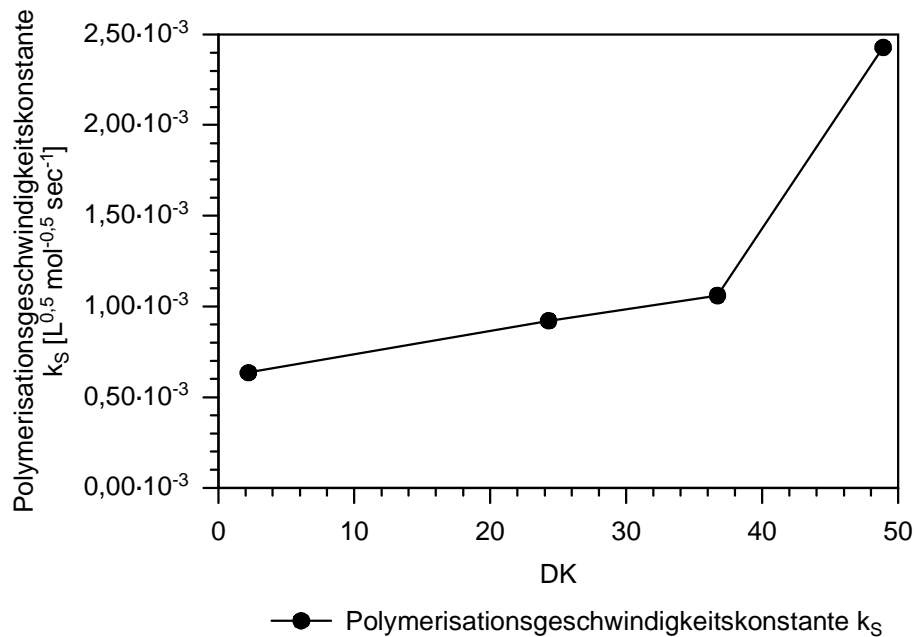


Abb. 13.5.1: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_s von der Dielektrizitätskonstanten (DK)

Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit ist etwas von der Dielektrizitätskonstante abhängig. Bei allen Versuchen außer bei Xylol wurde eine Reaktionsordnung bezüglich des Monomers von 1 festgestellt. HEMA zeigt somit ein ideales Polymerisationsverhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln. In Xylol tritt bei 60°C eine Fällungspolymerisation auf, da PolyHEMA in diesem Lösungsmittel nicht in ausreichendem Maße löslich ist. Bei 180°C ist aber bei den verwendeten Konzentrationen und dem hohen Anteil von Styrol bzw. n-BA mit einer Lösungspolymerisation zu rechnen. Versuche bei 180°C sollten nun zeigen, ob bei 180°C wieder mit einem idealen Polymerisationsverhalten gerechnet werden kann.

14 Versuche bei 180°C in verschiedenen Lösungsmitteln

Die kinetischen Versuche bei 180°C wurden ebenfalls mittels eines Dilatometers durchgeführt. Das verwendete Dilatometervolumen betrug 122,48 mL. Um die Startphase zu Beginn der Polymerisation zu verkürzen, wurde das Monomer (HEMA) mit einer modifizierten Spritze mittels eines flexiblen Kupferrohres kurz über den Boden des Dilatometers in das auf 180°C erhitzte Lösungsmittel eingespritzt. So konnte die Aufheizphase stark reduziert werden. Die Verwendung von Xylol als Lösungsmittel schied wegen seines zu niedrigen Siedepunktes aus, da drucklos gearbeitet werden sollte. Statt dessen wurden andere Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 180°C gewählt. Diese sollten in der Polarität und der Struktur möglichst identisch mit dem nachher zu verwendenden Lösungsmittel Xylol sein. Die erste Wahl fiel auf Tetrahydronaphthalin (THN). Der Siedepunkt liegt bei dieser Verbindung bei 207°C. Auch die Dielektrizitätskonstante (DK) liegt mit 2,6 nur unwesentlich höher als bei Xylol mit einer DK von 2,4. Bei diesem Lösungsmittel traten allerdings folgende Probleme auf:

1. Es kann kein Grenzwert der Volumenkontraktion bestimmt werden, da der Grenzwert wie beim Lösungsmittel DMSO bei 60°C von der Konzentration des Monomers abhängt.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Verhältnis zur Temperatur sehr niedrig.
3. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration (tert.-Butylhydroperoxid) bewirkt keine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit.
4. Es wird kein Polymer, sondern nur ein bei Raumtemperatur zähflüssiges Oligomer, erhalten. Das Zahlenmittel des so erzeugten Oligomers beträgt $\sim 500 - 1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
5. Das Oligomer enthält einen wesentlichen Anteil (bis zu $\sim 50\%$) an Aromaten (^1H -NMR-Untersuchung).
6. Die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers ist abhängig von der Wahl der Auswertungsmethode. Während bei der Auswertung nach der Differentialmethode wieder eine Ordnung von 1 erhalten wird, ergibt die Auswertung nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit eine wesentlich höhere Reaktionsordnung.

Dies alles zeigt, daß das Lösungsmittel mit den Radikalen reagiert. Der Angriff des Radikals erfolgt hierbei an der aliphastelligen Methylengruppe des Lösungsmittels ($^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen). Das Lösungsmittel wirkt so als starker Kettenüberträger. Da aber die Reinitierung des entstandenen relativ stabilen sterisch gehinderten Radikals nur sehr langsam verläuft, ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam. Durch die hohe Konzentration des Lösungsmittels im Vergleich zur Konzentration des Monomers ist die Wahrscheinlichkeit der Übertragung des Radikals auf das Lösungsmittel sehr hoch. Die Kette wird also sehr schnell, durchschnittlich nach zwei bis vier Additionen des Monomers, abgebrochen. Durch den starken Einbau des Lösungsmittels läßt sich auch kein Grenzwert der Volumenkontraktion bestimmen, da bei geringer werdenden Monomerkonzentrationen die Wahrscheinlichkeit des Einbaus des Lösungsmittels stark ansteigt.

Es wurde also nach einem Lösungsmittel gesucht, welches keine Methylengruppe am Aromaten aufweist. Als weiteres, Xylol ähnliches Lösungsmittel wurde nun das 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (Isodurool) ausgewählt. Dieses Lösungsmittel unterscheidet sich von dem Xylol nur durch die zusätzlich vorhandenen Methylgruppen, welche für den geforderten höheren Siedepunkt benötigt werden. Allerdings wird auch hier ein Einbau des Lösungsmittels im Polymer beobachtet. Der Austausch des THN durch Isodurool bringt somit keine entscheidenden Vorteile. Um den Effekt der Übertragung des Lösungsmittels zu quantifizieren, wurde als neues Lösungsmittel Diphenylmethan eingesetzt. Dieses Lösungsmittel sollte eine besonders starke Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die beiden zur Methylengruppe benachbarten aromatischen Ringe bewirken. In diesem Lösungsmittel wird dann auch eine sehr langsame Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet. Daß trotz der starken Stabilisierung der Radikale eine Polymerisation auftritt, könnte an der sterischen Hinderung der beiden Phenylgruppen am Diphenylmethan liegen. Diese behindern eine Übertragung des Radikals der wachsenden Kette auf das Lösungsmittel.

Als aromatenfreies Lösungsmittel wurde dann Decahydronaphtalin (Decalin) ausgewählt. Dieses Lösungsmittel sollte durch seinen aliphatischen Charakter keine radikalstabilisierende Wirkung aufweisen. Während der Versuche mit Decalin zeigte sich aber, daß das entstehende Polymer bei 180°C unlöslich im Lösungsmittel ist. Es tritt also in Decalin, wie beim Xylol bei 60°C, eine Fällungspolymerisation mit ausgeprägtem Gel- und Glaseffekt auf. Eine weitere kinetische Auswertung dieser Versuche ist damit nicht sinnvoll. Als letztes Lösungsmittel wurde der Diphenylether verwendet. Der Diphenylether sollte das entstehende Polymer lösen und keine Übertragungsreaktionen eingehen, da der Diphenylether keine radikalstabilisierende Gruppen besitzt, welche die wachsenden Radikalketten abbrechen können. Die Polymerisation von HEMA verläuft in Diphenylether nach einer Reaktion erster Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei einer HEMA-Konzentration von $c_{\text{HEMA}} = 1,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ohne Initiator). Die geringe Gesamtreaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch die sehr langsame Autoinitiierung des Monomers HEMA erklären. Diphenylether verhält sich somit bei der Polymerisation von HEMA als ideales Lösungsmittel.

Nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten Lösungsmittel und die beobachteten Reaktionen.

Verwendetes Lösungsmittel	beobachtete Reaktion
Tetrahydronaphtalin	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
Diphenylmethan	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
Decalin	Fällungspolymerisation; keine Übertragung der Radikale
Diphenylether	Lösungspolymerisation; keine Übertragung der Radikale

Tab. 14.1: Verwendete Lösungsmittel und beobachtete Reaktionen bei der Polymerisation von HEMA bei 180°C

Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Polymerisation von HEMA bei 180°C sind also, durch das Auftreten von Übertragungsreaktionen und durch das Löslichkeitsverhalten des Polymers im Lösungsmittel, sehr von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig.

14.1 Überprüfung der Initiatorabhängigkeit

Zur Überprüfung der Initiatorabhängigkeit der Polymerisation wurde jeweils eine geringe Menge an verschiedenen Initiatoren mit Hilfe einer weiteren modifizierten Spritze in das für die Polymerisation von HEMA bei 180°C geeignete Lösungsmittel Diphenylether hinzugegeben. Als Initiator wurden folgende Peroxide ausgewählt:

Initiator	Halbwertszeit bei 180°C	beobachtete Reaktion
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid	314 min	sehr stark beschleunigte Polymerisation
Cumolhydroperoxid	120 min	beschleunigte Polymerisation
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	2,53 min	extrem beschleunigte Polymerisation

Tab. 14.1.1: Eigenschaften der Initiatoren auf die Polymerisation von HEMA bei 180°C in Diphenylether

Es zeigt sich, daß das Cumolhydroperoxid als Initiator für die Polymerisation von HEMA bei 180°C nur bedingt geeignet ist, da das durch den Zerfall entstehende Radikal stabilisiert ist und sich so an Übertragungsreaktionen beteiligen kann. Im Gegensatz dazu ist das *tert*-Butylradikal ein sehr wirksamer Initiator. Besonders bei der Verwendung von Di-*tert*-butylperoxid ist die Reaktionsgeschwindigkeit, bedingt durch die sehr niedrige Halbwertszeit des Initiators, extrem hoch und die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet. Weitere Untersuchungen zeigten, daß Luftsauerstoff bei diesen hohen Temperaturen im Gegensatz zu niedrigeren Temperaturen /28/ keinen signifikanten Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat.

Da bei der Darstellung des Copolymers in Xylol mit starken Übertragungsreaktionen und mit einer starken Selbstinitiierung der Monomere (besonders von Styrol) gerechnet werden mußte, wurden in dem System von Diphenylether als Lösungsmittel keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Auch müßte die Monomer- bzw. die Initiator-konzentration wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit stark abgesenkt werden, so daß ein Vergleich dieser Versuche mit den Versuchen im kontinuierlichen Rührkessel nicht sinnvoll ist.

14.2 Untersuchungen der Polymerisation in technischem Xylol

Da das technische Xylol aus einem Gemisch aus 10% o-Xylol, 62% p-Xylol und 28% Ethylbenzol besteht, wurden Vorversuche in o-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol bei 180°C unter Druck ohne Initiator durchgeführt. Die Auswertung erfolgte gravimetrisch durch Auswiegen des entstandenen Polymers. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit den in Diphenylether gemessenen verglichen. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche:

Lösungsmittel	Übertragungsreaktionen	normierte Polymerisationsgeschwindigkeit
Diphenylether	keine	1
Ethylbenzol	starke	~ 0,5
o-Xylol	keine	~ 1
p-Xylol	geringe	~ 0,9

Tab. 14.2.1: Einflüsse der in technischen Xylol enthaltenen Lösungsmittel auf die Übertragungsreaktionen und die Polymerisationsgeschwindigkeit von HEMA bei 180°C

Im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeiten in Diphenylether ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Ethylbenzol nur etwa halb so hoch und sehr stark von der Lösungsmittelkonzentration abhängig. Im Gegensatz zu o-Xylol zeigt das p-Xylol eine etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Auch sind im Polymer mittels ¹H-NMR aromatische Anteile nachzuweisen. Da in technischem Xylol die Anteile der Lösungsmittel schwanken können, muß bei niedrigen Monomerkonzentrationen mit deutlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, je nach verwendeter Charge, gerechnet werden. Ein hoher Anteil an Ethylbenzol erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit und reduziert durch Übertragungsreaktionen das Molekulargewicht. Eine exakte Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung ist nicht möglich, da durch die stark geschwindigkeitsbestimmenden Übertragungsreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsordnung des Monomers sehr stark vom Verhältnis des Monomers zum Lösungsmittel abhängen. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind allerdings durch die von der HEMA-Konzentration abhängige niedrige Selbstinitiation sehr niedrig.

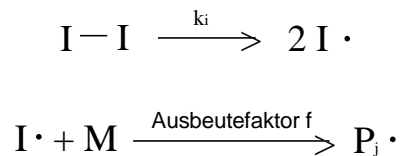
HEMA verhält sich somit nur in Diphenylether bei 180°C ideal. Ein Gel- oder Glaseffekt tritt bei 180°C in keinem Lösungsmittel auf. Somit sind auch die vorher bei niedrigen Umsätzen bestimmten Copolymerisationsparameter auch bei hohen Umsätzen zuverlässig und können eingesetzt werden. Von einem idealen Verhalten kann aber trotzdem nicht ausgegangen werden, da mit einer Erhöhung der Temperatur verstärkt Übertragungsreaktionen der Radikale zum Lösungsmittel auftreten. Diese senken sowohl die Kettenlänge des Polymers, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Während eine Verkürzung der Polymerketten erwünscht ist, ist die Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Nachteil. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder erhöht, verkürzt zusätzlich auch die Kettenlänge des Polymers. Da die verschiedenen in tech. Xylol enthaltenen Lösungsmittel (o-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol) eine unterschiedliche Tendenz für Übertragungsreaktionen haben, kann z.B. durch Erhöhung des Ethylbenzolanteils das Ausmaß an Übertragungsreaktionen gesteigert werden. Als Initiator ist das Di-*tert*-butylperoxid am besten geeignet, da mit diesem Initiator die höchste Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wird. Zusätzlich zu den erwarteten Abhängigkeiten der Polymerisation von der Reaktionstemperatur, der Monomer bzw. der Initiatorkonzentration und der Verweilzeit tritt hier also noch eine Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung auf, welche durch das Auftreten von Übertragungsreaktionen bedingt ist.

Um eventuelle Unstimmigkeiten der Polymerisationskinetik zu erkennen, wurden die Konzentrations-Zeit-Kurven, welche in Ethanol bei 60°C gemessen wurden, zusätzlich mit dem Simulationspaket für Polymerreaktionen "PREDICI" von Dr. M. Wulkow, CiT GmbH simuliert, da für dieses Lösungsmittel die meisten Daten zur Verfügung standen.

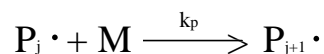
15 Simulation der Konzentration-Zeit-Kurven mit Hilfe des Simulationspakets für Polymerreaktionen "PREDICI"

Die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven können über das Simulationspaket für Polymerreaktionen "PREDICI" simuliert werden. Dabei können die Geschwindigkeitskonstanten über das Modul "Parameterabschätzung" angepaßt werden. Für die Simulationen wurden folgende, für eine radikalische Polymerisation typische Reaktionsgleichungen verwendet.

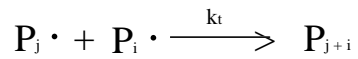
1. Als Startreaktion für die Polymerisation wurde der einfache Initiatorzerfall mit der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i und dem Radikalausbeutefaktor f gewählt. Ein eventuell auftretender Prozeß der Selbstinitiierung des Monomers oder eine Initiierung durch andere Substanzen im Monomer oder im Lösungsmittel wurde nicht berücksichtigt.



2. Das Kettenwachstum mit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p wurde mit Hilfe folgender Reaktionsgleichung beschrieben. Es finden weder Additionen von Monomerenpaaren noch andere Reaktionen, welche das Kettenwachstum beeinflussen, statt.



Als Kettenabbruch wurde nur die Rekombination der Polymerradikale mit der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t verwendet, da dieser Abbruch sich nicht kinetisch von dem Abbruch durch die Disproportionierung unterscheiden läßt. Das Verhältnis von Rekombination zu Disproportionierung wirkt sich vor allem auf die Polymerkettenlänge aus. Da die Disproportionierung eine relativ hohe Aktivierungsenergie im Vergleich zur Rekombination hat, sollte diese vor allem bei höheren Temperaturen stattfinden. Ein Gel- oder Glaseffekt wird auch bei sehr hohen Umsätzen nicht berücksichtigt.



Die Differentialgleichung für das Monomer, welche diese Reaktionsgleichungen beschreibt, lautet:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_i^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \cdot k_p \cdot [M] \cdot \left[\frac{f}{k_t}\right]^{0,5} \quad (34)$$

Um diese Gleichung mit Hilfe des Simulationspaketes für Polymerreaktionen "PREDICI" zu lösen, wurden die aus den Dilatometerversuchen ermittelten Konzentrations-Zeit-Wertepaare in einen Meßdatenfeil eingegeben. Da dieses Differentialgleichungssystem unendlich viele Lösungen besitzt, konnten mit Hilfe des Simulationspaketes "PREDICI" über die Parameterabschätzung keine absoluten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Versuche mit sehr hoher bzw. niedriger Initiatoranfangskonzentration wurden nicht simuliert, da bei diesen Versuchen mit zu großen Einwaagefehlern bzw. mit einem durch die Polymerreaktion induzierten Zerfall gerechnet werden mußte. Folgende Versuche wurden für die Simulation ausgewählt.

Meßreihe	$c_{\text{(HEMA)}}$ [mol·L ⁻¹]	$c_{\text{(Initiator)}}$ [mmol·L ⁻¹]
1	1,14	16,55
1	1,14	9,28
1	1,14	4,15
2	0,57	16,64
2	0,57	9,28
2	0,57	4,17
4	0,30	16,51
4	0,30	9,37
4	0,30	4,13

Tab. 15.1: Zur Simulation mit Predici verwendete Meßreihen in Ethanol bei 60°C und die verwendeten Initiator- und Monomerkonzentrationen

Die Parameterabschätzung wurde mit einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i von $2,967 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$, einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von $3513 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ /30/ (PLP), einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 und einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $1,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ gestartet. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante diente die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t . Es ergaben sich bei der Parameteranpassung folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i	Radikalausbeutefaktor f	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t	Simulationsfehler
$1,78 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	0,50	$3513 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	$9,784 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	18,93 %

Tab. 15.2: Ergebnisse der ersten Parameterabschätzung

Die Simulation dieses Datensatzes ergab die beste Anpassung mit einem Fehler von 18,93%. Bei zusätzlicher Freigabe des Radikalausbeutefaktors und / oder der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ergab sich keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten. Falls alle Geschwindigkeitskonstanten zur Anpassung freigegeben wurden, veränderten sich die Werte wie folgt:

Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i	Radikalausbeutefaktor f	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t	Simulationsfehler
$1,66 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	0,518	$3978 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	$1,212 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	18,82 %

Tab. 15.3: Ergebnisse der zweiten Parameterabschätzung

Die Simulation dieses Datensatzes ergab die beste Anpassung mit einem Fehler von 18,82% bei Freigabe aller Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dies nur beispielhafte Lösungen dieses Differentialgleichungssystems sind. Mit anderen Startwerten ergeben sich andere Lösungen mit etwa dem gleichen Simulationsfehler. Die aus der Parameterabschätzung erhaltenen Werte für die Geschwindig-

keitskonstanten sind dabei nur Lösungsmöglichkeiten der oben stehenden Differentialgleichung. Weitere Simulationen der Reaktionsverläufe mit so hohen Abweichungen der simulierten zur gemessenen Kurve erscheinen nicht sinnvoll. Um die Abweichungen der simulierten Kurven zu verringern, kann die Aufspaltung des Meßdatenfeils in mehrere Blöcke Verbesserungen bringen. Es zeigte sich bei der Simulation, daß einige der Konzentrations-Zeit-Verläufe mit gleicher Initiatorkonzentration sehr gut angepaßt werden, während andere Konzentrationsabnahmen mit den gleichen Geschwindigkeitskonstanten, aber anderer Initiatorkonzentration nur sehr schlecht beschrieben werden konnten. Da die Ordnung des Initiators nicht 0,5 beträgt, scheint eine Aufteilung des vollständigen Meßdatenfeils in drei jeweils eigenständige Meßdatenfeile mit jeweils einer niedrigen ($\sim 4,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), einer mittleren ($\sim 9,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und einer hohen Initiatorkonzentration ($\sim 16,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) sinnvoll. Dies hat eine wesentlich bessere Anpassung der Simulation an den gemessenen Konzentrationsverlauf zur Folge. Folgende Versuche wurden nun jeweils für die Simulation ausgewählt.

Meßreihe	$c_{\text{(HEMA)}}$ [mol · L ⁻¹]	$c_{\text{(Initiator)}}$ [mmol · L ⁻¹]
1	1,14	4,15
2	0,57	4,17
4	0,30	4,13

Tab. 15.4: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei niedriger Initiatorkonzentration

Meßreihe	$c_{\text{(HEMA)}}$ [mol · L ⁻¹]	$c_{\text{(Initiator)}}$ [mmol · L ⁻¹]
1	1,14	9,28
2	0,57	9,28
4	0,30	9,37

Tab. 15.5: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei mittlerer Initiatorkonzentration

Meßreihe	$c_{\text{(HEMA)}}$ [mol · L ⁻¹]	$c_{\text{(Initiator)}}$ [mmol · L ⁻¹]
1	1,14	16,55
2	0,57	16,64
4	0,30	16,51

Tab. 15.6: Verwendete HEMA - Konzentrationen bei hoher Initiatorkonzentration

Die Konzentrations-Zeit-Wertepaare werden in drei neue Meßdatenfeile eingegeben. Mit diesen drei neuen Meßdatenfeilen, die jeweils für eine Initiatorkonzentration gelten, können nun weitere Simulationen durchgeführt werden. Zusätzlich soll festgestellt werden, inwieweit sich Änderungen der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf den Simulationsfehler auswirken. Außerdem kann bei dieser Art der Auswertung der Exponent der Geschwindigkeitskonstanten überprüft werden. Abweichungen zur idealen Reaktionskinetik können so leicht festgestellt werden.

15.1 Simulation der Versuche mit niedriger Initiatorkonzentration

Um die Auswirkung des Simulationsfehlers auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu charakterisieren, wurde aus der idealen allgemeinen kinetischen Differentialgleichung der radikalischen Polymerisation ein allgemeinerer mathematischer Ausdruck gewonnen. Dieser Ausdruck hat als Variable die Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (x), des Radikalausbeutefaktors (y) und der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z). Der Exponent der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten ist nicht variabel und bleibt statt dessen, wie es die ideale Reaktionskinetik fordert, 1. Der Exponent der Initiatorkonzentration ist durch das Simulationsprogramm auf einen idealen Wert von 0,5 festgelegt.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41)$$

Mit $x = -0,5$, $y = 0,5$ und $z = 0,5$ ergibt sich daraus wieder die allgemeine ideale Differentialgleichung für die radikalische Polymerisation. Diese nun allgemeinere Differentialgleichung kann jetzt auch einige, nicht ideal verlaufende, radikalische Polymerreaktionen beschreiben. Nach Einführung einer Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S ergibt sich folgende vereinfachte Gleichung

$$\frac{d[M]}{dt} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M], \quad (42)$$

wobei die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S aus folgenden Konstanten zusammengesetzt ist:

$$k_S = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \quad (43)$$

Nach Auflösung dieses Differentialgleichungssystems können jetzt die Exponentialkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten (x , y und z) bestimmt werden. Als Variable zur Anpassung der Kurvenverläufe während der Parameterabschätzung wurde willkürlich die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p ausgewählt. Nach Anpassung der Reaktionsparameter mit den gemessenen Kurvenverläufen gilt dann für die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p :

$$k_p = k_S \cdot k_t^{-x} \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \quad (44)$$

15.1.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (niedrige Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Nach Einführen eines Multiplikators m_1 vereinfacht sich die Gleichung (44) zu

$$k_p = m_1 \cdot k_t^{-x}, \quad (45)$$

wobei der Multiplikator m_1 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammenfaßt:

$$m_1 = k_s \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \quad (46)$$

Bei einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante von $k_i = 1,7798 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und des Radikalausbeutefaktors f von 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 und 1,0 ergeben sich als Lösung der Parameterabschätzung für frei gewählte Werte der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t verschiedene Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t und des negativen Exponenten x (Gleichung 45).

Nachfolgende Tabelle zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f .

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]				
	$f = 0,10$	$f = 0,25$	$f = 0,50$	$f = 0,75$	$f = 1,00$
$5,0 \cdot 10^6$	1122	708,0	499,1	406,3	350,8
$1,0 \cdot 10^7$	1586	1001	705,9	574,7	496,1
$2,0 \cdot 10^7$	2243	1416	998,2	812,7	701,6
$5,0 \cdot 10^7$	3546	2239	1578	1285	1109
$1,0 \cdot 10^8$	5015	3166	2232	1817	1569
$2,0 \cdot 10^8$	7091	4478	3157	2569	2219
$5,0 \cdot 10^8$	11214	7079	4991	4063	3809
$1,0 \cdot 10^9$	15858	10013	7059	5746	4962

Tab. 15.1.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren bei niedriger Initiatorkonzentration

Anzumerken ist, daß der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig vom jeweils festgelegten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t , etwa 3,55 % beträgt. Der Simulationsfehler ist allerdings, wenn auch nur sehr schwach, vom Radikalausbeutefaktor f abhängig. Die Aufteilung der Simulation in drei verschiedene

Simulationen mit jeweils einer einheitlichen Initiatorkonzentration hat somit den Simulationsfehler deutlich reduziert. Nachfolgend ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t , bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f , aufgetragen.

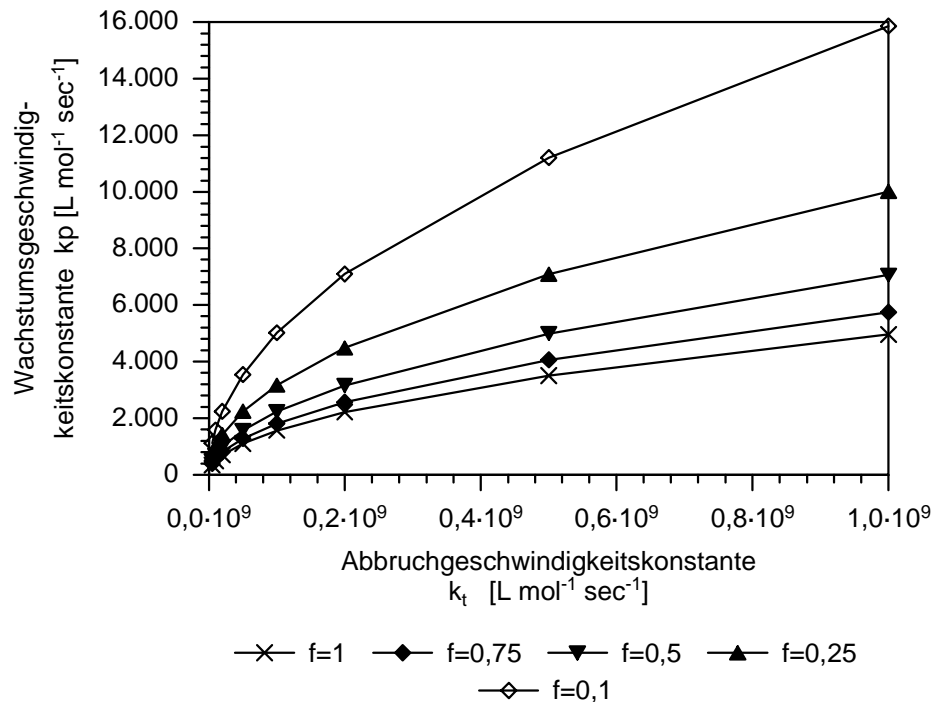


Abb. 15.1.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (niedrige Initiatorkonzentration)

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f bei niedriger Initiatorkonzentration läßt sich sehr gut mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 45), wobei der Exponent der Ausgleichskurve der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) ist. Der Multiplikator m_1 faßt dabei, wie schon erwähnt, folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammen:

$$m_1 = k_s \cdot f^{-y} \cdot k_t^{-z} \quad (46)$$

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k _t
0,10	$k_p = 0,50226 \cdot k_t^{0,49992}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0,31654 \cdot k_t^{0,50001}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0,22316 \cdot k_t^{0,50001}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0,18181 \cdot k_t^{0,49997}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0,15673 \cdot k_t^{0,50006}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.1.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) beträgt bei sehr guter Näherung - 0,5, wie es die ideale kinetische Differentialgleichung der radikalischen Polymerisation fordert.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,5} \cdot f^y \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ a})$$

Die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t und die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p verhalten sich bei niedriger Initiatorkonzentration ideal.

15.1.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (niedrige Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) wird ähnlich verfahren. Nur wird bei einer gegebenen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t der Radikalausbeutefaktor f als Variable ausgewählt. Nach Einführen eines Multiplikators m_2 erhält man die zugehörige Gleichung mit

$$k_p = m_2 \cdot f^{-y}, \quad (47)$$

wobei der Multiplikator m_2 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammenfaßt:

$$m_2 = k_s \cdot k_t^x \cdot k_i^{-z} \quad (48)$$

Es ergeben sich bei einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i ($1,7798 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) und der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wieder verschiedene Wertepaare, welche die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von dem Radikalausbeutefaktor und dem negativen Exponenten y aufzeigen. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von dem Radikalausbeutefaktor.

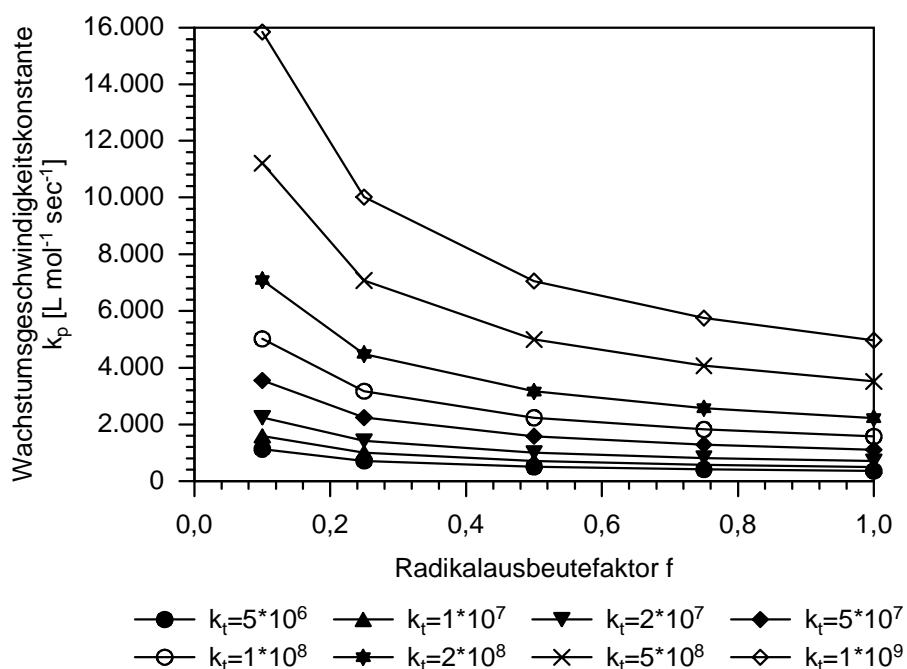


Abb. 15.1.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (niedrige Initiatorkonzentration)

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p vom Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei niedriger Initiatorkonzentration lässt sich sehr gut mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve (Gleichung 47) beschreiben, wobei der Exponent der Ausgleichskurve der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) ist.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5,0 \cdot 10^6$	$k_p = 351,32 \cdot f^{-0,50474}$	0,99999	0,505
$1,0 \cdot 10^7$	$k_p = 496,91 \cdot f^{-0,50448}$	0,99999	0,504
$2,0 \cdot 10^7$	$k_p = 702,72 \cdot f^{-0,50454}$	0,99999	0,504
$5,0 \cdot 10^7$	$k_p = 1110,9 \cdot f^{-0,50458}$	0,99999	0,505
$1,0 \cdot 10^8$	$k_p = 1571,3 \cdot f^{-0,50449}$	0,99999	0,504
$2,0 \cdot 10^8$	$k_p = 2222,2 \cdot f^{-0,50446}$	0,99999	0,504
$5,0 \cdot 10^8$	$k_p = 3513,9 \cdot f^{-0,50443}$	0,99999	0,504
$1,0 \cdot 10^9$	$k_p = 4969,5 \cdot f^{-0,50445}$	0,99999	0,504

Tab. 15.1.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei niedrigen Initiatorkonzentrationen

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,504. Dies steht, unter Berücksichtigung des Simulationsfehlers, im Einklang zur idealen Reaktionskinetik für die radikalische Polymerisation. Diese fordert einen Exponenten des Radikalausbeutefaktors von 0,5. Die Differentialgleichung entspricht nun folgendem Ausdruck :

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,504} \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ b})$$

Um auch den Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) zu bestimmen, wird bei einem festgesetzten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i und dem Exponenten z untersucht.

$$k_p = m_3 \cdot k_i^{-z} \quad (49)$$

Hierbei faßt der Multiplikator m_3 folgende Geschwindigkeitskonstanten zusammen:

$$m_3 = k_s \cdot k_t^x \cdot f^{-y} \quad (50)$$

15.1.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante (niedrige Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p . Als Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t wurde $1,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ gewählt, da bei diesem Wert ein relativ geringer Simulationsfehler bei einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von $3513 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i von $1,7798 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und einem Radikalausbeutefaktor f von 0,5 auftrat.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
Radikalausbeutefaktor $f = 0,5$		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Simulationsfehler [%]
$5,0 \cdot 10^{-7}$	12376	3,2
$1,0 \cdot 10^{-6}$	8770	3,2
$2,0 \cdot 10^{-6}$	6228	3,2
$5,0 \cdot 10^{-6}$	3989	3,2
$1,0 \cdot 10^{-5}$	2881	3,3
$1,78 \cdot 10^{-5}$	2232	3,6
$2,0 \cdot 10^{-5}$	2125	3,7
$5,0 \cdot 10^{-5}$	1523	5,7

Tab. 15.1.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei niedriger Initiatorkonzentration

Es zeigt sich, daß der Simulationsfehler nunmehr stark abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i ist. Bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators wird der Simulationsfehler immer kleiner und steuert bei unendlich kleiner Zerfallsgeschwindigkeit einen Grenzwert von 3,2% an. Bei derartig kleinen Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i resultiert daraus allerdings eine extrem hohe

Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p , welche sehr unwahrscheinlich ist und somit ausgeschlossen werden kann. Bei größer werdender Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i steigt der Simulationsfehler exponentiell an und beträgt bei einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 10%.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i läßt sich wiederum durch eine exponentielle Ausgleichskurve (Gleichung 49) beschreiben. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

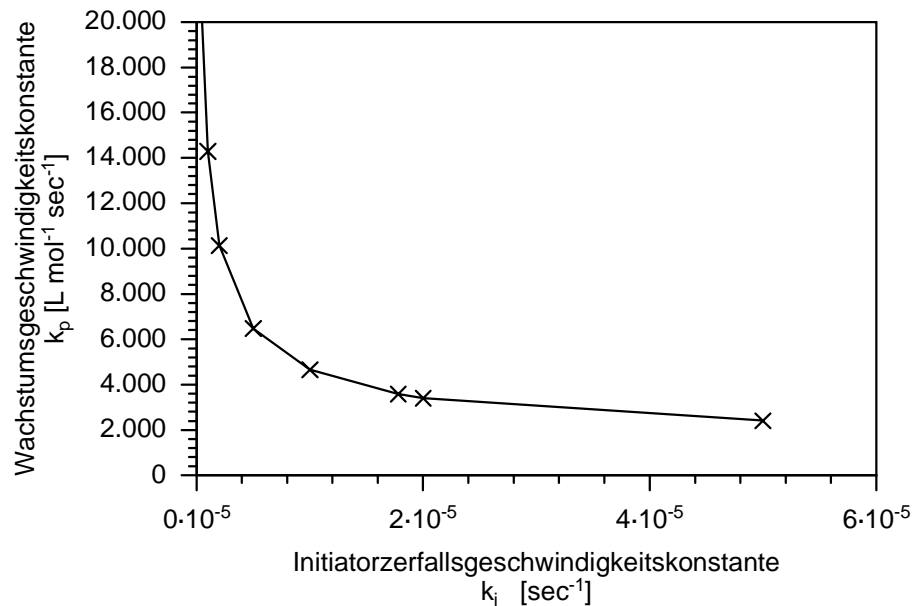


Abb. 15.1.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $1,0 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (niedrige Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 14,142 \cdot k_i^{-0,4647}$	0,9978	0,465

Tab. 15.1.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei niedriger Initiatorkonzentration

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht mit 0,465 nicht dem für die ideale radikalischen Reaktionskinetik geforderten Wert von 0,5. Der Ausdruck für die Differentialgleichung der Polymerisation von HEMA in Ethanol bei niedriger Initiatorkonzentration ($\sim 4,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und einer Temperatur von 60°C lautet nun:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,504} \cdot k_i^{0,465} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ c})$$

Dabei muß allerdings beachtet werden, daß die Ordnung des Initiators nicht 0,5 ist.

15.2 Simulation der Versuche mit mittlerer Initiatorkonzentration

Im folgenden werden nur jeweils die Ergebnisse der Simulationen und die Bestimmung der Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten (x , y und z) vorgestellt.

15.2.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (mittlere Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f und einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i von $1,7798 \text{ sec}^{-1}$ die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Nachfolgende Tabelle zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f .

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]				
	f=0,10	f=0,25	f=0,50	f=0,75	f=1,00
	5,0·10 ⁶	898,8	563	392,6	315,7
1,0·10 ⁷	1271	797	555,2	446,6	380,9
2,0·10 ⁷	1798	1127	784,8	631,4	538,3
5,0·10 ⁷	2842	1782	1241	997,7	851,2
1,0·10 ⁸	4018	2520	1756	1412	1204
2,0·10 ⁸	5684	3563	2482	1997	1703
5,0·10 ⁸	8984	5630	3925	3156	2693
1,0·10 ⁹	12711	7967	5552	4465	3809

Tab. 15.2.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren bei mittlerer Initiatorkonzentration

Auch hier beträgt der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig des jeweils festgelegten Wertes der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t , etwa 10,1%. Dieser ist allerdings wesentlich größer als der Simulationsfehler mit niedriger Initiatorkonzentration (3,7%). Der Simulationsfehler variiert hier zusätzlich wesentlich stärker in Abhängigkeit des Radikalausbeutefaktors. Bei einem Radikalausbeutefaktor von 1 beträgt der Simulationsfehler 8,6% und erhöht sich linear bis zu einem Fehler von 11,0% welcher bei einem Radikalausbeutefaktor von 0,1 auftritt.

Nachfolgend ist jeweils die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t , bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f , aufgetragen.

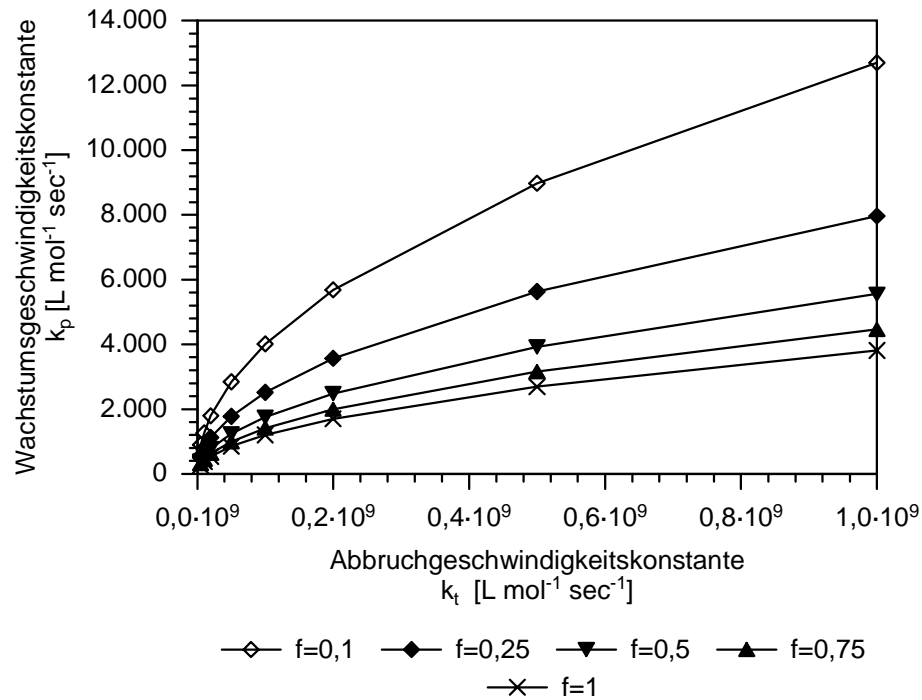


Abb. 15.2.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (mittlere Initiatorkonzentration)

Mit einer exponentiellen Ausgleichskurve kann die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitkonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t beschrieben werden (Gleichung 45). Der Exponent der Ausgleichskurve ist dabei der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x).

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t
0,10	$k_p = 0,40291 \cdot k_t^{0,49986}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0,25256 \cdot k_t^{0,49987}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0,17556 \cdot k_t^{0,49999}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0,12040 \cdot k_t^{0,50001}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0,14124 \cdot k_t^{0,49998}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.2.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten $k_t(x)$ beträgt bei sehr guter Näherung, wie auch bei niedriger Initiatorkonzentration, - 0,5.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,5} \cdot f^y \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 d)$$

Bei mittlerer Initiatorkonzentration verhalten sich sowohl Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t als auch die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p ideal. Dieses Verhalten konnte auch schon bei der niedrigen Initiatorkonzentration beobachtet werden.

15.2.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (mittlere Initiatorkonzentration)

Die Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) erfolgt analog. Nur wird jetzt bei einer gegebenen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t der Radikalausbeutefaktor f als Variable ausgewählt. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p vom Radikalausbeutefaktor.

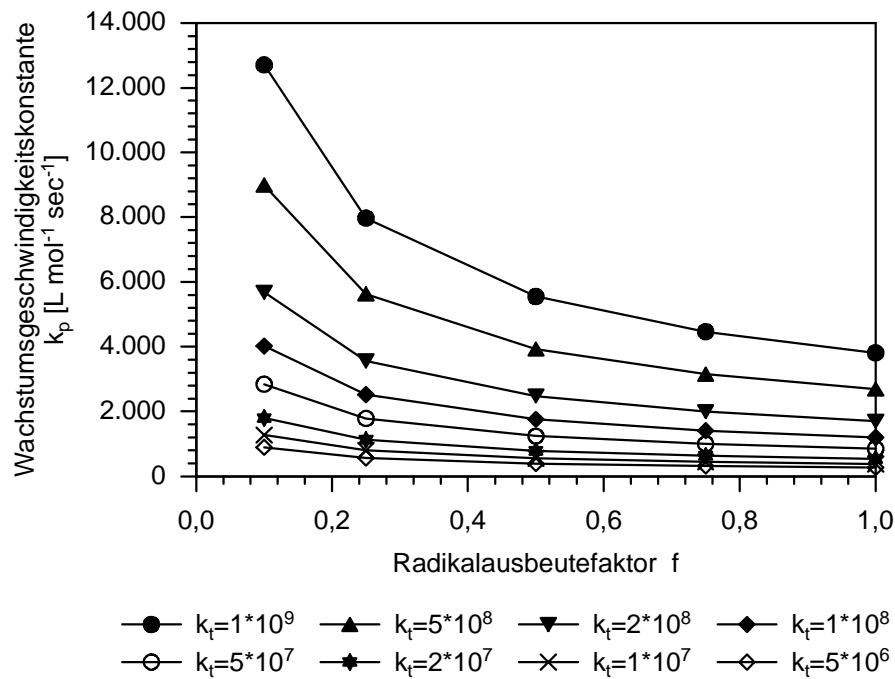


Abb. 15.2.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t (mittlere Initiatorkonzentration)

Mit Hilfe einer exponentiellen Ausgleichskurve lässt sich der Exponent des Radikalausbeutefaktors ermitteln (Gleichung 47). Der Exponent der Ausgleichskurve ist auch hier der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y).

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5,0 \cdot 10^6$	$k_p = 271,48 \cdot f^{-0,52245}$	0,99981	0,522
$1,0 \cdot 10^7$	$k_p = 383,93 \cdot f^{-0,52241}$	0,99982	0,522
$2,0 \cdot 10^7$	$k_p = 542,63 \cdot f^{-0,52281}$	0,99981	0,523
$5,0 \cdot 10^7$	$k_p = 857,88 \cdot f^{-0,52277}$	0,99979	0,523
$1,0 \cdot 10^8$	$k_p = 1219,90 \cdot f^{-0,52242}$	0,99980	0,522
$2,0 \cdot 10^8$	$k_p = 1716,52 \cdot f^{-0,52249}$	0,99981	0,522
$5,0 \cdot 10^8$	$k_p = 2713,85 \cdot f^{-0,52241}$	0,99981	0,522
$1,0 \cdot 10^9$	$k_p = 3838,87 \cdot f^{-0,52245}$	0,99981	0,522

Tab. 15.2.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei mittlerer Initiatorkonzentrationen

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,522. Dies steht, im Gegensatz zu der Simulation mit niedriger Initiatorkonzentration, im Widerspruch zur idealen Reaktionskinetik für der radikalischen Polymerisation.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,522} \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 e)$$

15.2.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (mittlere Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t von $4,0 \cdot 10^8 L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient, wie auch bei der Bestimmung des Expo-

nennten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (x) und des Radikalausbeutefaktors (y), die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p . Der Wert von $4,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ als Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t wurde hier gewählt, da bei diesem Wert der geringste Simulationsfehler bei einer Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p von $3513 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, einer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i von $1,7798 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und einem Radikalausbeutefaktors f von 0,5 auftrat.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
Radikalausbeutefaktor $f = 0,5$		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Simulationsfehler [%]
$5,0 \cdot 10^{-7}$	19703	9,1
$1,0 \cdot 10^{-6}$	13944	9,2
$2,0 \cdot 10^{-6}$	9898	9,2
$5,0 \cdot 10^{-6}$	6317	9,3
$1,0 \cdot 10^{-5}$	4550	9,5
$1,7 \cdot 10^{-5}$	3513	10,0
$2,0 \cdot 10^{-5}$	3341	10,2
$5,0 \cdot 10^{-5}$	2396	13,9

Tab. 15.2.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentration

Der Simulationsfehler ist wieder abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i . Der Simulationsfehler wird bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators kleiner. Bei unendlich kleiner Initiatorzerfallsgeschwindigkeit beträgt der Grenzwert des Simulationsfehlers 9,2 %. Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p , welche wiederum von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i abhängig ist, läßt sich wieder durch eine exponentielle Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 49). Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

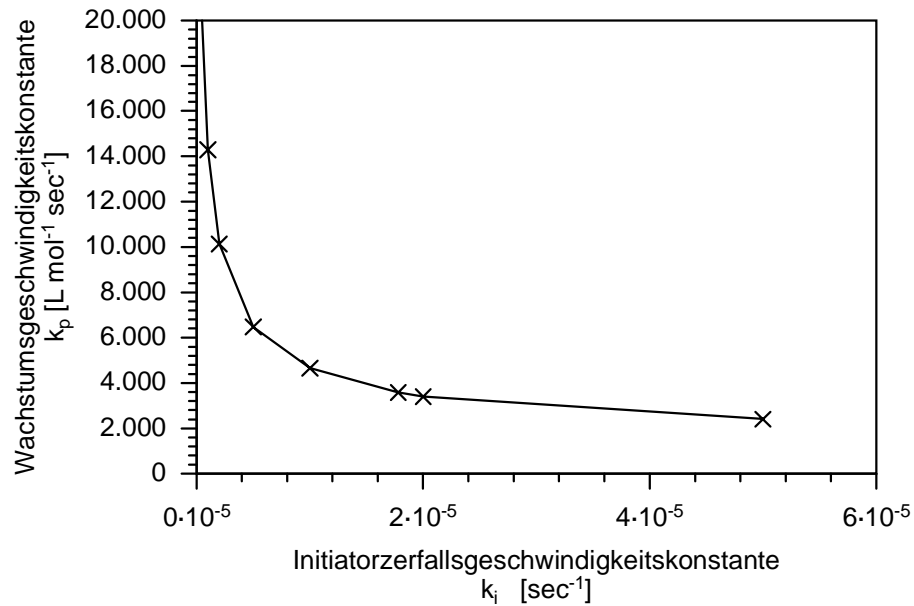


Abb. 15.2.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $4,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ und einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 (mittlere Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 21,923 \cdot k_i^{-0,4664}$	0,9974	0,466

Tab. 15.2.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei mittlerer Initiatorkonzentration

Wie auch der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht der Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) nicht der Reaktionskinetik einer idealen radikalischen Polymerisation. Der Ausdruck für die allgemeinere Differentialgleichung für die Polymerisation von HEMA in Ethanol mit Dilaurylperoxid als Initiator lautet bei mittlerer Initiatorkonzentration nun:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,517} \cdot k_i^{0,466} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 f)$$

15.3 Simulation der Versuche mit hoher Initiatorkonzentration

Im Folgenden werden wieder nur jeweils die Ergebnisse der Simulationen und die Bestimmung der Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten (x, y und z) vorgestellt.

15.3.1 Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (hohe Initiatorkonzentration)

Zur Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten wird jeweils bei einem gegebenen Radikalausbeutefaktor f und einem festgesetzten Wert der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i ($1,7798 \text{ sec}^{-1}$) die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t variiert. Als anzupassende Geschwindigkeitskonstante dient wieder die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Tab. 15.3.1.1 zeigt die aus der Simulation ermittelten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. vom Radikalausbeutefaktor f .

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]				
	f=0,10	f=0,25	f=0,50	f=0,75	f=1,00
$5,0 \cdot 10^6$	1029	647,0	453,0	366,1	314,0
$1,0 \cdot 10^7$	1455	914,9	640,7	517,9	444,1
$2,0 \cdot 10^7$	2057	1294	905,0	732,4	627,6
$5,0 \cdot 10^7$	3254	2046	1433	1158	992,9
$1,0 \cdot 10^8$	4602	2893	2026	1638	1404
$2,0 \cdot 10^8$	6489	4091	2863	2316	1986
$5,0 \cdot 10^8$	10262	6471	4530	3662	3140
$1,0 \cdot 10^9$	14509	9149	6401	5179	4440

Tab. 15.3.1.1: Simulierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p bei unterschiedlichen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t bzw. bei unterschiedlichen Radikalausbeutefaktoren f bei hoher Initiatorkonzentration

Auch hier beträgt der Simulationsfehler bei allen Simulationen, unabhängig vom jeweils festgelegten Wert der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t , etwa 8,1 %. Dieser ist allerdings wesentlich größer als der Simulationsfehler mit niedriger Initiatorkonzentration (3,7 %), aber kleiner als bei mittlerer Initiatorkonzentration (10,1 %). Der Simulationsfehler variiert etwas, wie bei mittlerer Initiatorkonzentration, in Abhängigkeit vom Radikalausbeutefaktor. Bei einem Radikalausbeutefaktor von 1 beträgt der Simulationsfehler 8,5 % und erniedrigt sich linear bis zu einem Fehler von 7,9 % bei einem Radikalausbeutefaktor von 0,1.

Nachfolgend ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t , bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f , aufgetragen.

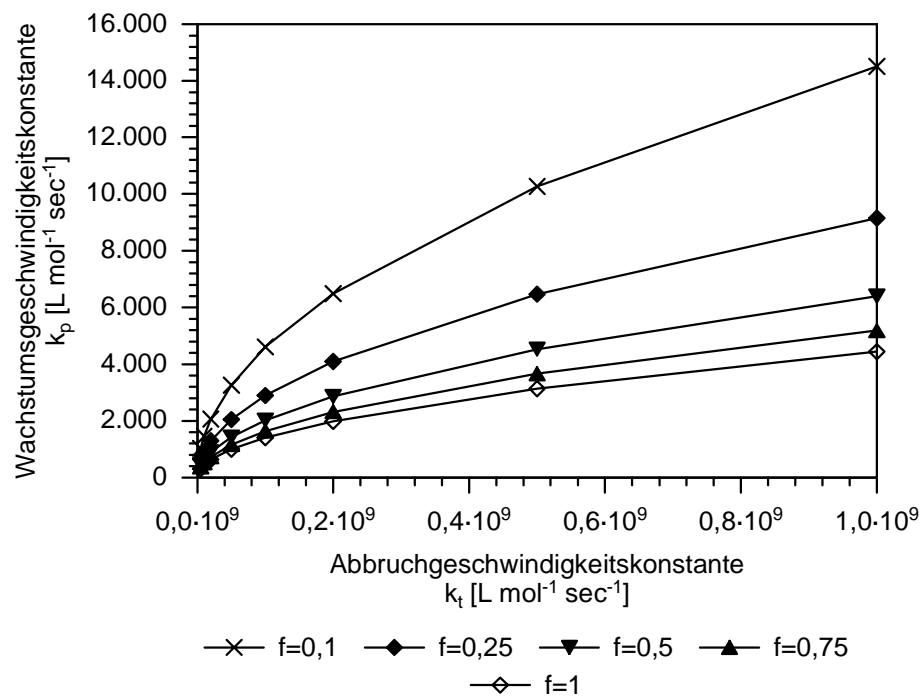


Abb. 15.3.1.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t bei jeweils konstantem Radikalausbeutefaktor f (hohe Initiatorkonzentration)

Mit einer exponentiellen Ausgleichskurve kann die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t beschrieben werden (Gleichung 45). Der Exponent der Ausgleichskurve ist dabei der negative Wert des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x).

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k _t
0,10	$k_p = 0,46512 \cdot k_t^{0,49935}$	1,00000	- 0,500
0,25	$k_p = 0,28938 \cdot k_t^{0,49999}$	1,00000	- 0,500
0,50	$k_p = 0,20282 \cdot k_t^{0,49992}$	1,00000	- 0,500
0,75	$k_p = 0,16370 \cdot k_t^{0,50002}$	1,00000	- 0,500
1,00	$k_p = 0,14031 \cdot k_t^{0,50004}$	1,00000	- 0,500

Tab. 15.3.1.2: Bestimmung des Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentrationen

Der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t (x) beträgt auch hier wieder bei sehr guter Näherung - 0,5.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,5} \cdot f^y \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ g})$$

Bei allen Initiatorkonzentration stimmen die Exponenten der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t und die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p mit der idealen Differentialgleichung überein.

15.3.2 Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (hohe Initiatorkonzentration)

Die Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) erfolgt analog wie bei der mittleren und der hohen Initiatorkonzentration. Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p vom Radikalausbeutefaktor f diesmal bei hoher Initiatorkonzentration.

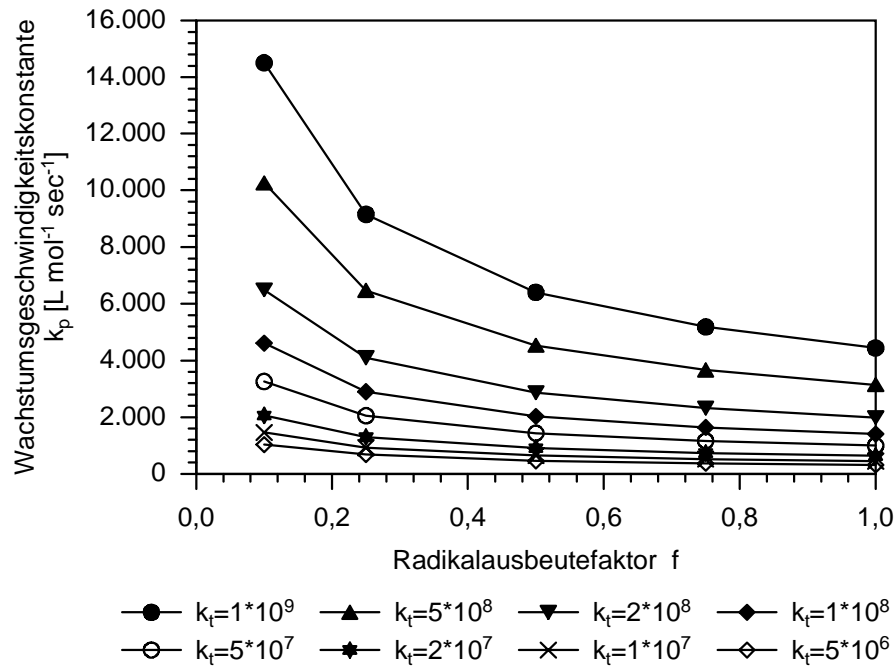


Abb. 15.3.2.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen den Radikalausbeutefaktor f bei jeweils konstanter Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t (hohe Initiatorkonzentration)

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors läßt sich nun mit einer exponentiellen Ausgleichskurve ermitteln (Gleichung 47). Der negative Wert des Exponenten des Radikalausbeutefaktors (y) entspricht nun den Exponenten der Ausgleichskurve.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹]	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent des Radikalausbeutefaktors f
$5,0 \cdot 10^6$	$k_p = 316,68 \cdot f^{-0,52102}$	0,99790	0,521
$1,0 \cdot 10^7$	$k_p = 446,40 \cdot f^{-0,51479}$	0,99991	0,515
$2,0 \cdot 10^7$	$k_p = 631,01 \cdot f^{-0,51495}$	0,99991	0,515
$5,0 \cdot 10^7$	$k_p = 998,13 \cdot f^{-0,51490}$	0,99991	0,515
$1,0 \cdot 10^8$	$k_p = 1411,5 \cdot f^{-0,51492}$	0,99992	0,515
$2,0 \cdot 10^8$	$k_p = 1996,8 \cdot f^{-0,51373}$	0,99990	0,514
$5,0 \cdot 10^8$	$k_p = 3157,6 \cdot f^{-0,51386}$	0,99989	0,514
$1,0 \cdot 10^9$	$k_p = 4464,7 \cdot f^{-0,51378}$	0,99989	0,514

Tab. 15.3.2.1: Bestimmung des Exponenten des Radikalausbeutefaktors bei hoher Initiatorkonzentration

Der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y) beträgt 0,515. Dies steht im Widerspruch zur idealen Reaktionskinetik für der radikalischen Polymerisation.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,515} \cdot k_i^z \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ h})$$

15.3.3 Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (hohe Initiatorkonzentration)

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) wird bei einer konstanten Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t von $3,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ die Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i variiert.

Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_t = 1,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
Radikalausbeutefaktor $f = 0,5$		
Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Simulationsfehler [%]
$5,0 \cdot 10^{-7}$	19755	7,1
$1,0 \cdot 10^{-6}$	13990	7,1
$2,0 \cdot 10^{-6}$	9923	7,2
$5,0 \cdot 10^{-6}$	6337	7,3
$1,0 \cdot 10^{-5}$	4555	7,6
$1,78 \cdot 10^{-5}$	3513	8,2
$2,0 \cdot 10^{-5}$	3335	8,3
$5,0 \cdot 10^{-5}$	2364	11,3

Tab. 15.3.3.1: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentration

Wie erwartet ist der Simulationsfehler wieder abhängig von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i . Bei kleiner werdender Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators wird der Simulationsfehler kleiner und steuert bei unendlich kleiner Zerfallsgeschwindigkeitskonstante einem Grenzwert von 7,1 % an. Die Abhängigkeit der

Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_i lässt sich wiederum durch eine exponentielle Ausgleichskurve beschreiben (Gleichung 49). Nachfolgendes Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

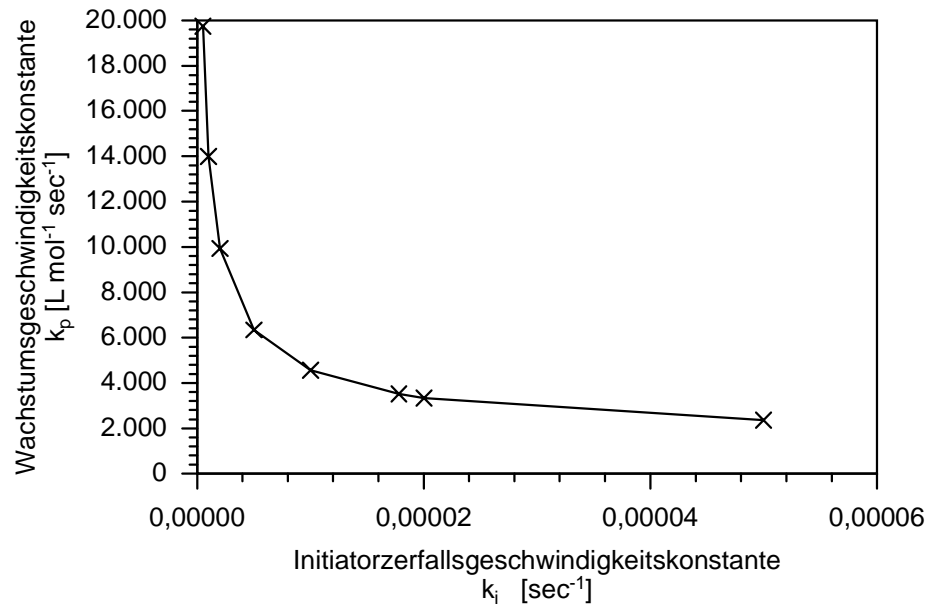


Abb. 15.3.3.1: Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p gegen der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante bei einer Abbruchgeschwindigkeitskonstanten von $4,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ und einem Radikalausbeutefaktor von 0,5 (hohe Initiatorkonzentration)

Die dazugehörige exponentielle Ausgleichskurve lautet:

Radikalausbeutefaktor f	Ausgleichskurve	Regressionskoeffizient	Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i
0,50	$k_p = 21,271 \cdot k_i^{-0,4689}$	0,9979	0,469

Tab. 15.3.3.2: Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei hoher Initiatorkonzentration

Wie auch der Exponent des Radikalausbeutefaktors (y), entspricht der Exponent der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten (z) nicht der Reaktionskinetik der idealen radikalischen Polymerisation. Der Ausdruck der allgemeineren Differentialgleichung für

die Polymerisation von HEMA in Ethanol mit Dilaurylperoxid als Initiator lautet bei hoher Initiatorkonzentration nun:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot k_t^{-0,500} \cdot f^{0,517} \cdot k_i^{0,469} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (41 \text{ i})$$

15.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulationen

Die Aufteilung in drei verschiedene Simulationsreihen mit jeweils unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen führte zu wesentlich kleineren Simulationsfehlern. Eine Bestimmung der absoluten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p oder der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t ist nicht möglich. Der Simulationsfehler bleibt, wenn das Verhältnis ($k_p \cdot k_t^{0,5}$) nicht verändert wird, auch bei verschiedenen Werten der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p bzw. der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t , konstant. Die Erweiterung der idealen Differentialgleichung zu einer allgemeineren Form mit den Variablen x als Exponenten für die Abbruchgeschwindigkeitskonstante, y als Exponenten des Radikalausbeutefaktors und z als Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i (Gleichung 45 a bis 45 i), ergibt folgende Ergebnisse:

Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten x, y und z								
niedrige Initiatorkonzentration ~ 4,2 mmol·L ⁻¹			mittlere Initiatorkonzentration ~ 9,3 mmol·L ⁻¹			hohe Initiatorkonzentration ~ 16,5 mmol·L ⁻¹		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
0,500	0,504	0,470	0,500	0,522	0,466	0,500	0,515	0,469

Tab. 15.4.1: Zusammenfassung der ermittelten Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten x, y und z

Die allgemeinere Differentialgleichung lautet somit:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p^{1,0} \cdot k_t^{-0,50} \cdot f^{0,52} \cdot k_i^{0,47} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^{1,0} \quad (51)$$

Von den Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stimmt nur der Exponent der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten mit der idealen Reaktionskinetik überein. Die Abweichungen des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von der Idealkinetik läßt sich damit erklären, daß die Ordnung des Initiatorzerfalls nicht 0,5 beträgt. Da das Simulationsprogramm von einem idealen Initiatorzerfall 1. Ordnung ausgeht, wird bei der Bestimmung des Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten die Abweichung der Reaktionsordnung des Initiators von 0,5 auf den Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten übertragen. Der Exponent der Initiatorkonzentration von 0,47 wird somit zu einem Exponenten der Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstanten von ebenfalls etwa 0,47. Daß der Exponent des Radikalausbeutefaktors nicht 0,5 ist läßt sich damit begründen, daß der Radikalausbeutefaktor f auch in geringem Maße von der Radikalkonzentration und der Monomerkonzentration abhängt. Abweichungen der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p oder der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t vom idealen Verhalten, z.B. durch Viskositätseinflüsse, hätten vor allem Änderungen in der Reaktionsordnung des Monomers zur Folge. Diese ist aber, auch bei sehr hohen Umsätzen eins, obwohl die Lösung, besonders bei hohen Monomerkonzentrationen, sehr zähflüssig wurde. Ein weiterer Hinweis auf einen nicht idealen Zerfall des Initiators ist der mit sinkender Zerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i niedriger werdende Simulationsfehler. Dieser sollte ab einer bestimmten "richtigen" Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten wieder größer werden. Die Polymerisation des Monomers HEMA verhält sich somit bei 60 °C in Ethanol, vor allen bei niedrigen Initiatorkonzentrationen, ideal. Mit Hilfe der Multiplikatoren m_1 , m_2 und m_3 kann nun die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S ermittelt werden.

15.5 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

15.5.1 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei niedriger Initiatorkonzentration

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S beschreibt die Polymerisationsgeschwindigkeit wie folgt:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_S \cdot [I]^{0,5} \cdot [M], \quad (42)$$

Diese Konstante k_S beinhaltet dabei folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_S = k_p \cdot k_t^x \cdot f^y \cdot k_i^z \quad (43)$$

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante kann aus den Multiplikatoren m_1 , m_2 und m_3 ermittelt werden. Für den Multiplikator m_1 gilt:

$$m_1 = k_S \cdot f^{-y} \cdot k_i^{-z} \quad (46)$$

Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von $y = 0,504$ und $z = 0,470$ erhält man daraus:

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,504} \cdot k_i^{0,470} \quad (52 \text{ a})$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei niedrigen Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute- faktor f	Initiatorzerfallsge- schwindigkeitskonstante k_i [sec ⁻¹]	Gesamtgeschwindig- keitskonstante k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} ·sec ⁻¹]
0,50226	0,1	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$9,2178 \cdot 10^{-4}$
0,31654	0,25	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$9,2191 \cdot 10^{-4}$
0,22316	0,5	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$9,2171 \cdot 10^{-4}$
0,18181	0,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$9,2118 \cdot 10^{-4}$
0,15673	1,0	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$9,1801 \cdot 10^{-4}$
			Ø $9,209 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.1.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S über den Multiplikator m_1 (niedrige Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei niedriger Initiatorkonzentration lautet: $9,209 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Über den Multiplikator m_2 ist ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Hierbei gilt:

$$m_2 = k_S \cdot k_t^{-x} \cdot k_i^{-z} \quad (48)$$

Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von $x = 0,50$ und $z = 0,470$ erhält man daraus:

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,47} \quad (53 \text{ a})$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei niedrigen Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S [$\text{L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$]
351,32	$5,0 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2027 \cdot 10^{-4}$
496,91	$1,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2040 \cdot 10^{-4}$
702,72	$2,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2037 \cdot 10^{-4}$
1110,9	$5,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2021 \cdot 10^{-4}$
1572,3	$1,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2077 \cdot 10^{-4}$
2222,2	$2,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2038 \cdot 10^{-4}$
3513,9	$5,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2045 \cdot 10^{-4}$
4969,5	$1,0 \cdot 10^9$	$1,78 \cdot 10^5$	$9,2047 \cdot 10^{-4}$
			$\emptyset 9,204 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.1.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S über den Multiplikator m_2 (niedrige Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei niedriger Initiatorkonzentration lautet: $9,204 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$.

15.5.2 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration

Aus dem Multiplikator m_1 (Gleichung 46) erhält man durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von $y = 0,522$ und $z = 0,466$ die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S :

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,522} \cdot k_i^{0,466} \quad (52 \text{ b})$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei mittlerer Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute- faktor f	Initiatorzerfallsge- schwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindig- keitskonstante k_S [$\text{L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$]
0,40291	0,1	$1,78 \cdot 10^5$	$7,411 \cdot 10^{-4}$
0,25256	0,25	$1,78 \cdot 10^5$	$7,496 \cdot 10^{-4}$
0,17556	0,5	$1,78 \cdot 10^5$	$7,484 \cdot 10^{-4}$
0,12040	0,75	$1,78 \cdot 10^5$	$6,340 \cdot 10^{-4}$
0,14124	1,0	$1,78 \cdot 10^5$	$8,640 \cdot 10^{-4}$
			$\emptyset 7,474 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.2.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S über den Multiplikator m_1 (mittlerer Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration lautet: $7,474 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Über den Multiplikator m_2 (Gleichung 48) ist nun ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von $x = 0,50$ und $z = 0,466$ erhält man daraus wieder die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S :

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,466} \quad (53 \text{ b})$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei mittlerer Initiatorkonzentrationen:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
271,48	$5,0 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,429 \cdot 10^{-4}$
383,93	$1,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,429 \cdot 10^{-4}$
542,63	$2,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,423 \cdot 10^{-4}$
857,88	$5,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,423 \cdot 10^{-4}$
1219,90	$1,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,465 \cdot 10^{-4}$
1716,52	$2,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,423 \cdot 10^{-4}$
2713,85	$5,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,429 \cdot 10^{-4}$
3838,87	$1,0 \cdot 10^9$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,429 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing 7,435 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.2.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S über den Multiplikator m_2 (mittlerer Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltenen Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei mittlerer Initiatorkonzentration lautet: $7,435 \cdot 10^{-4} L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$

15.5.3 Ermittlung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration

Wie schon bei niedriger und bei mittlerer Initiatorkonzentration, kann aus dem Multiplikator m_1 durch Umstellen nach k_S die Gesamtgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Mit $y = 0,515$ und $z = 0,469$ erhält man daraus:

$$k_S = m_1 \cdot f^{0,515} \cdot k_i^{0,466} \quad (52 c)$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_1 bei hoher Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_1	Radikalausbeute- faktor f	Initiatorzerfallsge- schwindigkeitskonstante k_i [sec ⁻¹]	Gesamtgeschwindig- keitskonstante k_S [L ^{0,5} ·mol ^{-0,5} ·sec ⁻¹]
0,46512	0,1	$1,78 \cdot 10^5$	$8,700 \cdot 10^{-4}$
0,28938	0,25	$1,78 \cdot 10^5$	$8,671 \cdot 10^{-4}$
0,20282	0,5	$1,78 \cdot 10^5$	$8,683 \cdot 10^{-4}$
0,16370	0,75	$1,78 \cdot 10^5$	$8,640 \cdot 10^{-4}$
0,14031	1,0	$1,78 \cdot 10^5$	$8,585 \cdot 10^{-4}$
			Ø $8,656 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.3.1: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S über den Multiplikator m_1 (hohe Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_1 erhaltenen Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration lautet: $8,656 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$. Über den Multiplikator m_2 ist nun ebenfalls eine Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S möglich. Durch Umstellen nach k_S und Einsetzen von $x = 0,50$ und $z = 0,469$ erhält man daraus die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S :

$$k_S = m_2 \cdot k_t^{-0,5} \cdot k_i^{0,469} \quad (53 \text{ c})$$

Im einzelnen erhält man folgende Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_S aus dem Multiplikator m_2 bei hoher Initiatorkonzentration:

Multiplikator m_2	Abbruchgeschwin- digkeitskonstante k_t [$L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	Initiatorzerfallsge- schwindigkeitskonstante k_i [sec^{-1}]	Gesamtgeschwindig- keitskonstante k_S [$L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$]
316,68	$5,0 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,385 \cdot 10^{-4}$
446,40	$1,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
631,01	$2,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,356 \cdot 10^{-4}$
998,13	$5,0 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
1411,45	$1,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,356 \cdot 10^{-4}$
1996,80	$2,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
3157,57	$5,0 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
4464,67	$1,0 \cdot 10^9$	$1,78 \cdot 10^5$	$8,362 \cdot 10^{-4}$
			$\varnothing 8,362 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15.5.3.2: Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S über den Multiplikator m_2 (hohe Initiatorkonzentration)

Die mit Hilfe von m_2 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_S bei hoher Initiatorkonzentration lautet: $8,362 \cdot 10^{-4} L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$.

15.6 Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Ergebnisse der "PREDICI"-Simulationen			Klassische Methoden	
niedrige Initiator- konzentration $\sim 4,2 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$	mittlere Initiator- konzentration $\sim 9,3 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$	hohe Initiator- konzentration $\sim 16,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$	Differential- methode	Methode der Anfangsge- schwindigkeiten
$9,207 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$7,455 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$8,510 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$9,167 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$	$9,167 \cdot 10^{-4}$ $L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$

Tab. 15.7.1: Zusammenfassung der ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_S

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_s liegen in der gleichen Größenordnung und betragen etwa $k_s = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Abweichung bei mittleren und hohen Initiatorkonzentrationen bei der PREDICI-Simulation lassen sich durch die Simulationsfehler von 10% bei mittleren und 8% bei hohen Initiatorkonzentrationen erklären. Die gute Anpassung bei der niedrigen Initiatorkonzentration (Simulationsfehler ~3%) deutet darauf hin, daß die Polymerisation bei dieser Initiatorkonzentration ideal verläuft. Auch weicht bei dieser Konzentration der Exponent des Radikalausbeutefaktors am wenigsten von dem erwarteten Wert ab. Der Simulationsfehler beruht zum größten Teil auf Streuungen der gemessenen Konzentrations-/Zeit-Werte und auf den nicht idealen Zerfall des verwendeten Peroxids (Dilauroylperoxid). Die Simulation zeigt noch einmal deutlich, daß HEMA besonders bei niedrigen Initiatorkonzentrationen ideal polymerisiert. Die Exponenten der Geschwindigkeitskonstanten stimmen im wesentlichen mit den Exponenten aus der Theorie überein. Die Polymerisation in Ethanol läßt sich auch bis zu hohen Umsätzen mit Hilfe der einfachen kinetischen Polymerisationsgleichung (Gleichung 34) beschreiben. Diffusionseffekte wie ein Gel- oder Glaseffekt treten nicht auf. Es kommt somit nicht zu einer ungewünschten Molmassenerhöhung des Polymers, noch zu einer starken Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen. Mit den erhaltenen kinetischen Ergebnissen können nun die Autoklavenversuche bei etwa 180°C durchgeführt werden /31,32/.

16 Autoklavenversuche

16.1 Beschreibung des Reaktors

Der Reaktor besteht aus einem 1 Liter großen Stahlautoklaven mit einem innen zentriert liegenden Überlaufrohr, durch das das Reaktionsprodukt abfließen kann. Das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor wird durch das Überlaufrohr bei stillstehendem Rührer auf 251,7 mL begrenzt. Beim Einschalten des Rührers bildet sich eine von der Drehzahl des Rührers abhängige Trombe, wobei der Flüssigkeitspegel durch die Trombe an den Seiten hochsteigt und innen absinkt. Damit das Reaktionsprodukt aus dem Reaktor bei kontinuierlicher Fahrweise durch das Überlaufrohr ausfließen kann, muß zusätzliche Reaktionsflüssigkeit in den Reaktor hineinfließen. Somit ist das Reaktionsvolumen, bei kontinuierlicher Fahrweise, eine Funktion der Rührerdrehzahl. Das Reaktionsvolumen berechnet sich dann nach folgender Gleichung, wobei U die Umdrehungsgeschwindigkeit in min^{-1} ist:

$$V_R = 3,23 \cdot 10^{-4} \cdot U^2 + 0,1153 \cdot U + 251,7 \quad (55)$$

Folgendes Diagramm zeigt das Reaktionsvolumen (kontinuierliche Fahrweise) im Verhältnis zur Drehzahl des Rührers:

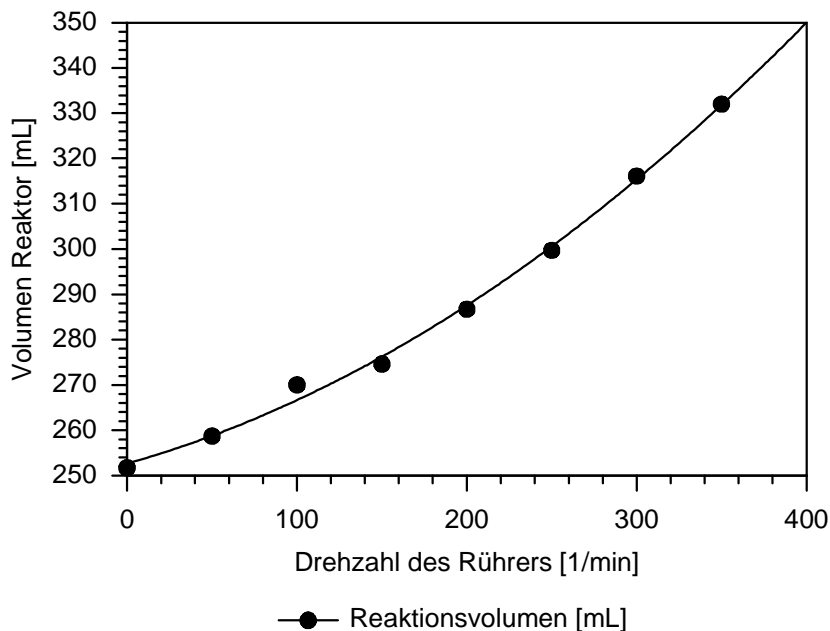
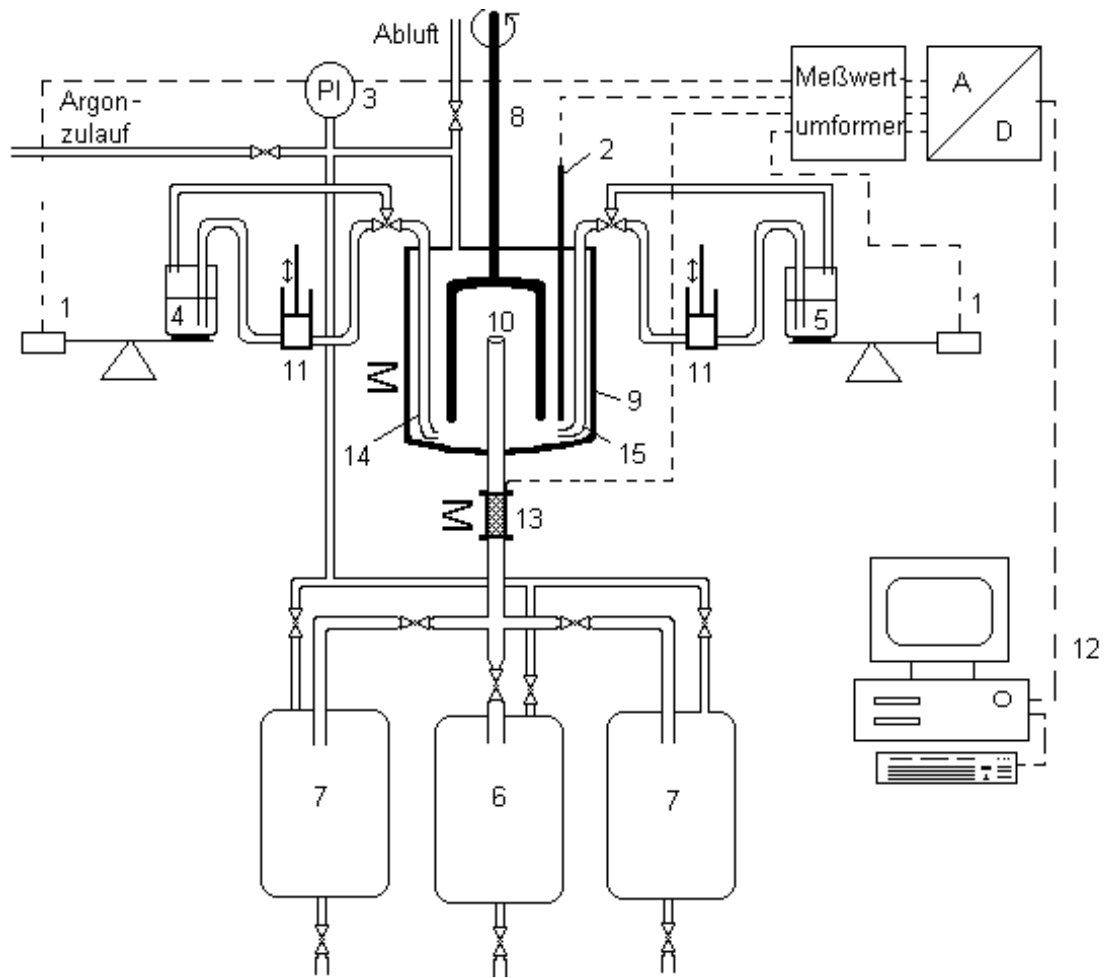


Abb. 16.1.1: Abhängigkeit des Reaktionsvolumens (kontinuierliche Fahrweise) von der Drehzahl des Rührers

Alle Versuche wurden bei 250 Umdrehungen pro min durchgeführt. Der Reaktionsvolumen beträgt bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit 301 ml. Der Zulauf zum Stahlautoklaven erfolgt über zwei Zulaufrohre, welche in die Reaktionslösung eintauchen. Der im Lösungsmittel gelöste Initiator wird dabei aus dem Vorratsbehälter (4), welcher auf einer elektrischen Waage steht, mit einer Membranpumpe (Pro Minent) zugepumpt. Über einen Dreivegehahn, der zur Entlüftung der Pumpe dient, wird nun die Lösung durch das Zulaufrohr (14) in den Reaktor gepumpt. Im zweiten Vorratsbehälter (5) befindet sich die Monomermischung. Auch hier wird der durch die Pro Minent Membranpumpe gepumpte Massenstrom durch eine elektrische Waage registriert. Durch einen zweiten Dreivegehahn kann auch die zweite Membranpumpe entlüftet werden.

Das Monomergemisch besteht dabei aus den Monomeren mit einem etwa 10%igen Lösungsmittelanteil. Das Lösungsmittel verringert die Viskosität der Lösung, die Verweilzeit und damit auch die Temperatur im Zulaufrohr (15). Um die Verweilzeit im Zulaufrohr zu bestimmen, müssen das Volumen des Zulaufrohres und der Volumenstrom der Monomermischung bekannt sein. Das Zulaufrohr hat einen Innendurchmesser von 4 mm und ragt etwa 70 mm in die heiße Lösung ein. Daraus ergibt sich ein Volumen, in dem die Polymerisation schon im Zulaufrohr stattfinden könnte, von etwa 1 mL. Da etwa

6 - 10 g Monomermischung pro min in den Reaktor durch das Zulaufrohr gepumpt werden, ergibt sich bei einer angenommen durchschnittlichen Dichte von etwa $0,8 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (Durchschnittstemperatur $\sim 130^\circ\text{C}$) ein Volumenstrom von $8\text{-}12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß sich, bedingt durch die Erwärmung der Monomermischung die Dichte erniedrigt, und sich damit im unteren Teil des Zulaufrohres die Strömungsgeschwindigkeit stark erhöht. Im oberen Teil ist dadurch bedingt die Strömungsgeschwindigkeit niedriger. Die Verweilzeit im Zulaufrohr beträgt unter Berücksichtigung dieser Annahmen höchstens 10 sec. Durch diese kurze Verweilzeit heizt sich die Monomermischung erst im letzten Teil auf die Reaktortemperatur auf. Es ist so keine Polymerisation durch thermischen Start zu erwarten, da aufgrund des Inhibitors die Reaktion verzögert einsetzt. Die im Reaktor entstehende Polymerlösung verläßt über ein Überlaufrohr den kontinuierlichen Rührkessel, der durch einen Thermostaten auf die erforderliche Betriebstemperatur erhitzt wird. Das Copolymer fließt dann durch ein Stahlrohr mit 10 mm Außendurchmesser, welches mittels eines elektronisch gesteuerten Heizbandes auf 250°C erhitzt wird, zu einem Schauglas. Hier können etwaige Störungen des Polymerisationsverhalten anhand des Polymerflusses erkannt werden. Die Polymerlösung fließt anschließend über ein weiteres auf 250°C erwärmtes Stahlrohr in einen Verteiler. Durch entsprechende Stellung der Hähne können nun aus dem Polymerfluß einzelne Fraktionen aufgefangen werden. Die einzelnen Fraktionen werden in den Auffanggefäßen 7 gesammelt, welche auch abgenommen werden können, ohne die Polymerisation zu unterbrechen. Das Polymer, welches beim Anfahren der Reaktion und zwischen den einzelnen Fraktionen entsteht, wird in das Auffanggefäß 6 überführt. Dieses Gefäß muß im Laufe des Versuches von Zeit zu Zeit entleert werden, wobei darauf zu achten ist, daß der dadurch bedingte Druckabfall durch Zugabe von Argon als Schutzgas ausgeglichen wird. Die Verweilzeit der Polymerlösung im Stahlrohr und beim Durchfließen des Schauglases beträgt dabei etwa 5-10 sec. Folgendes Diagramm zeigt schematisch den verwendeten Reaktor:



1	elektrische Waage mit analogem Ausgang	5	Vorratsgefäß Monomer-mischung	9	1 Liter Stahlautoklav		Bearbeitung und Anzeige der Meßwerte
2	Temperaturfühler	6	Auffanggefäß Polymer	10	Überlaufrohr	13	Schauglas
3	Manometer	7	Auffanggefäß Fraktionen	11	Pro Minent Membran-pumpe	14	Zulaufrohr Initiatorlösung
4	Vorratsgefäß Initiatorlösung	8	Rührer 250 [U/min]	12	Computer zur Aufnahme	15	Zulaufrohr Monomerlösung

Abb. 16.1.2: verwendeter Reaktor

16.2 Beschreibung der Versuche im Autoklaven

Folgende Auflistung zeigt, was bei der Copolymerisation zu beachten ist /31,32/ und was bei den Versuchen variiert wurde:

1. Die Reaktortemperatur wurde zwischen 165°C und 210°C variiert, um den Temperatureinfluß auf die Kettenlänge und den Umsatz der Monomere zu bestimmen.
2. Als Initiator diente Di-*tert*-Butylperoxid.
3. Die Temperatur des Stahlrohres, des Schauglases und des Polymerverteilers betrug immer 250°C. Diese Temperatur im Stahlrohr wurde eingestellt, um den Initiator aus dem im Reaktor dargestellten Copolymer vollständig zu entfernen. Die Halbwertszeit des verwendeten Initiators beträgt bei dieser Temperatur weniger als eine Sekunde.
4. Das Verhältnis von Initiator zu Monomer, welches auch einen entscheidenden Einfluß auf die Kettenlänge und den Umsatz der Polymere hat, wurde von 0,0040 bis zu 0,0475 variiert.
5. Das benutzte Lösungsmittel (tech. Xylol) besteht aus einem Gemisch aus 10,3% o-Xylol, 62,2% p-Xylol und 27,5% Ethylbenzol.
6. Um den Einfluß des Ethylbenzols als Übertragungsreagenz zu quantifizieren, wurde auch eine Versuchsreihe in reinem Ethylbenzol durchgeführt.
7. Der Lösungsmittelanteil, welcher von 30 -35 Ma-% variieren durfte, betrug bei allen Versuchen, außer beim ersten, etwa 34 Ma-%.
8. Das Monomerverhältnis wurde so eingestellt, daß der HEMA-Anteil bei etwa 30 mol-% lag und somit eine optimale Löslichkeit des harten bzw. weichen Copolymers eintrat.
9. Es wurden zwei Zulaufrohre (für die Initiatorlösung und für die Monomermischung) zu dem Reaktor gewählt, da sonst die Polymerisation schon im Zulaufrohr erfolgte.
10. Durch Änderung der Verweilzeit konnten sowohl der Umsatz, als auch der Anteil an Übertragungsreaktionen und somit der Polymerisationsgrad gesteuert werden.
Es wurden sowohl Versuche mit einem styrolreichen Monomer, als auch mit einem n-BA- reichen Monomer durchgeführt.
11. Die Auswertung der Versuche erfolgte mittels GC, wobei Diphenylether als Standard eingesetzt wurde.

16.3 Versuche mit Styrol als Hauptbestandteil

Folgende Versuche wurden mit Styrol als Hauptbestandteil durchgeführt:

Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 1 - 4		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 5 - 7	
Monomer	Mol-%	Ma-%	Monomer	Mol-%	Ma-%
n-BA	5,93	6,7	n-BA	7,21	8,1
HEMA	28,70	33,0	HEMA	28,63	32,9
Styrol	65,37	60,2	Styrol	64,16	59,0
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 1	-	56,9 %	Versuch 5 + 6	-	36,3
Versuch 2 - 4	-	31,5 %	Versuch 7	-	34,8

Tab. 16.3.1a: Verwendete Bestandteile bei den Reaktorversuchen mit Styrol als Hauptbestandteil

Versuche in reinem Ethylbenzol	Monomermischung Versuch 8-10		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 11-13	
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%	Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%
n-BA	7,1	8,0	n-BA	7,1	8,0
HEMA	28,4	32,6	HEMA	28,4	32,6
Styrol	64,5	59,4	Styrol	64,5	59,4
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 8	-	34,6	Versuch 8	-	34,1
Versuch 9-10	-	33,5	Versuch 9-10	-	35,3

Tab. 16.3.1b: Verwendete Bestandteile bei den Reaktorversuchen mit Styrol als Hauptbestandteil

Ver- such	Tem- peratur	Ver- weil- zeit	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Verhält- nis mol /mol	Mol- masse	Unein- heit- lichkeit
	[°C]	[min]	n-BA	Styrol	HEMA	Ethyl- benzol	Initiator/ Monomer	M _n [g·mol ⁻¹]	U
1	186	14,0	0,66	0,80	0,84	0,01	0,0070	5400	1,3
2	187	8,0	0,87	0,90	0,92	0,00	0,0475	1730	1,2
3	181	12,4	0,88	0,92	0,96	0,01	0,0473	1640	1,3
4	183	31,7	0,97	0,98	0,99	0,02	0,0495	1390	1,3
5	165	23,6	0,80	0,85	0,90	0,01	0,0139	8210	1,2
6	180	23,3	0,85	0,88	0,92	0,01	0,0164	"2721"	3,6 !
7	195	24,1	0,90	0,90	0,94	0,01	0,0149	2060	1,3
8	165	34,0	0,80	0,82	0,88	-	0,0046	9016	1,1
9	180	35,5	0,82	0,85	0,90	-	0,0043	3834	1,9
10	195	35,1	0,85	0,87	0,91	-	0,0043	3934	1,2
11	165	33,5	0,81	0,84	0,90	0,00	0,0052	8950	1,2
12	180	34,4	0,86	0,88	0,92	0,01	0,0057	6270	1,1
13	195	35,0	0,86	0,89	0,92	0,01	0,0056	6462	1,4

Tab. 16.3.2: Versuchsergebnisse in der styrolreichen Monomermischung

Wie zu erwarten war, hängt das erhaltene Zahlenmittel stark von der Initiatorkonzentration ab. Der Ersatz des technischen Xylols durch das Ethylbenzol verringert das erforderliche Initiator-Monomerverhältnis um etwa 25%, ohne daß der Umsatz der Monomere stark abfällt. Ein sehr hohes Initiator-Monomerverhältnis ($> 0,05$) hat keinen entscheidenden Einfluß mehr auf den Polymerisationsgrad. In diesen Fällen wird allerdings ein fast vollständiger Umsatz, bei einer Verweilzeit von 35 min, erreicht. Demgegenüber hat eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht nur eine deutliche Umsatzsteigerung, sondern auch einen, durch die Übertragung auf das Ethylbenzol, geringeren Polymerisationsgrad zur Folge. Eine Verlängerung der Verweilzeit bewirkt, wie eine Erhöhung der Initiatorkonzentration, sowohl eine Reduzierung des Polymerisationsgrades, als auch eine Erhöhung des Monomerumsatzes. Die Temperaturerhöhung von 165°C auf 180°C hat sowohl einen Einfluß auf den Monomerumsatz, als auch auf den Polymerisationsgrad. Dies wird

vor allen Dingen in reinem Ethylbenzol deutlich, in dem bei sonst identischen Bedingungen der Polymerisationsgrad auf nahezu die Hälfte reduziert wird. Dies läßt sich auf die Übertragung des Ethylbenzols zurückführen, welche erst bei Temperaturen über 165°C in verstärktem Maße auftritt. Eine Temperaturerhöhung auf über 180°C führt jedoch weder zu einer erheblichen Reduktion des Polymerisationsgrades, noch zu einer deutlichen Umsatzsteigerung. Eine mögliche technische Realisierung der Copolymerisation würde in technischen Xylol bei 180 °C bei einem Initiator-Monomerverhältnis von 0,01 und einer Verweilzeit von 30 min. einen Monomerumsatz von über 90% erzielen. Das Zahlenmittel des so erzeugten Copolymers beträgt dabei etwa 3000 g/mol. Durch Verlängerung der Verweilzeit läßt sich die erforderliche Initiatormenge nochmals deutlich reduzieren, ohne daß sich der Polymerisationsgrad oder der Umsatz des Polymers ändert. Ein nachgeschaltetes Rohr mit einer Verweilzeit von ebenfalls etwa 30 min. mit linear ansteigender Temperatur könnte den Monomerumsatz noch einmal deutlich erhöhen. Anschließend sei noch erwähnt, daß ¹H-NMR Untersuchungen /33/ auf eine deutliche Anhäufung des Styrolanteils hinweisen.

16.4 Versuche mit n-BA als Hauptbestandteil

Folgende Versuche wurden mit n-BA als Hauptbestandteil durchgeführt:

Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 14-16		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 17-20	
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%	Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%
n-BA	63,9	64,2	n-BA	63,9	64,2
HEMA	29,9	30,7	HEMA	29,9	30,7
Styrol	6,2	5,1	Styrol	6,2	5,1
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 14+15	-	33,4	Versuch 17 + 18	-	33,5
Versuch 16	-	34,6	Versuch 19	-	36,8
			Versuch 20	-	40,3

Tab. 16.4.1a: Verwendete Bestandteile bei den Reaktorversuchen mit n-BA als Hauptbestandteil

	Monomermischung		Lösungsmittel- anteil	Mol-%	Ma-%
	Versuch 21-23				
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%			
n-BA	63,4	63,6	Versuch 21	-	35,7
HEMA	30,5	31,4	Versuch 22	-	33,8
Styrol	6,1	5,0	Versuch 23	-	34,7

Tab. 16.4.1b: Verwendete Bestandteile bei den Reaktorversuchen mit n-BA als Hauptbestandteil

Für die Versuche mit n-BA als Hauptbestandteil wurden folgende Umsätze erzielt:

Ver- such	Tem- peratur	Ver- weil- zeit	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Verhält- nis mol /mol	Mol- masse	Unein- heit- lichkeit
	[°C]	[min]	n-BA	Styrol	HEMA	Ethyl- benzol	Initiator/ Monomer	M_n [g·mol ⁻¹]	U
14	165	38,1	0,86	0,96	0,93	0,01	0,0028	6182	2,2
15	180	38,1	0,86	0,96	0,93	0,02	0,0029	4712	1,1
16	195	38,7	0,83	0,96	0,90	0,02	0,0030	2256	1,5
17	165	20,8	0,77	0,96	0,91	0,01	0,0027	9519	1,7
18	180	20,5	0,80	0,96	0,91	0,01	0,0028	5593	1,7
19	195	21,7	0,82	0,96	0,91	0,02	0,0035	2295	1,8
20*	210	17,9	0,79	0,93	0,87	0,02	0,0043	836	2,1
21	165	10,0	0,82	0,86	0,93	0	0,0181	9000	1,6
22	180	10,1	0,86	0,96	0,93	0	0,0176	4600	1,5
23	195	10,7	0,85	0,95	0,89	0	0,0168	2090	1,5

(* Bei Temperaturen, die höher als 200°C sind, zersetzt sich der Initiator zum Teil schon im Zulaufrohr, da die Halbwertszeit des Initiators dann weniger als 10 sec. beträgt.)

Tab. 16.4.2: Versuchsergebnisse in der n-BA-reichen Monomermischung

Im direkten Vergleich zu dem styrolreichen Copolymer ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in der n-BA-reichen Monomermischung deutlich schneller. Da auch das Zahlenmittel des Copolymers wesentlich niedriger als in der styrolreichen Monomermischung

ist, wurde, um vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten und Molmassen zu erhalten, die Initiatorkonzentration gegenüber den Versuchen in der styrolreichen Monomermischung halbiert. Bei Temperaturen über 180°C wurden Molmassen von deutlich unter 3000 g·mol⁻¹ erhalten. Durch Verlängerung der Verweilzeit konnte im Gegensatz zu den Versuchen in der styrolreichen Monomermischung weder eine deutliche Erniedrigung des Molekulargewichtes, noch eine wesentliche Umsatzsteigerung erzielt werden. Eine höhere Temperatur führt zu deutlich niedrigeren Molekulargewichten, da dann die Übertragungsreaktionen einsetzen. Das Ersetzen des tech. Xylols durch reines Ethylbenzol ist hier allerdings nicht sinnvoll, da das dann eingebaute Ethylbenzol als harter "Styrolbestandteil" auftritt. Eine technische Realisierung der Copolymerisation würde bei Temperaturen um 180°C durchgeführt werden. Die Verweilzeiten würden, ähnlich wie bei der styrolreichen Monomermischung, etwa 30 min betragen. Das Verhältnis von Initiator zu Monomer könnte aber auf 0,005 reduziert werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 195°C erniedrigt sich die erforderliche Initiatormenge auf ein Verhältnis von ~ 0,003, ohne daß das Molekulargewicht ansteigt. Die Umsätze an Monomer betragen wieder ~ 90%. Um höhere Umsätze, besonders des n-BA, zu erzielen, muß allerdings die Verweilzeit im Reaktor deutlich erhöht werden, da eine Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung des Initiator- Monomerverhältnisses zu einem zu starken Abfall der Molmasse des Copolymers führt. Eine weitere Möglichkeit den Monomerumsatz zu erhöhen ist die Nachschaltung eines Reaktionsrohres mit einer Verweilzeit von etwa 30 min. mit linear ansteigender Temperatur.

16.5 Untersuchungen des hergestellten Lackes

Beide dargestellten Copolymere sind in jedem Verhältnis ineinander löslich und haften hervorragend auf Metallen. Nach einer Trocknungsphase von ~ 1 Stunde bei 50°C ist der entstandene klare Lack kratz- und schlagfest. Erst bei Temperaturen von mehr als 250°C beginnt sich der Lack zu zersetzen. Durch Acetylierung eines Teils der OH-Gruppen kann die Hydrophile des Produktes zusätzlich verringert werden.

16.6 Zusammenfassung der Reaktorversuche

Das Molekulargewicht der Copolymere hängt stark von der Initiatorkonzentration und auch von der Verweilzeit im Reaktor ab. Durch das im tech. Xylol erhaltene Ethylbenzol tritt eine deutliche Reduzierung des Molekulargewichtes auf. Halbwertszeiten von 30 min. haben sich für die Copolymerisation als günstig erwiesen. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Temperaturen über 180°C führt allerdings zu keiner wesentlichen Verbesserung der Produkteigenschaften. Die erforderliche Initiatormenge ist im styrolreichen Copolymer (0,01 Mol-%) höher als im n-BA-reichen Copolymer (0,005 Mol-%). Bei beiden Copolymerisationen werden Monomerumsätze von etwa 90% erzielt. Ein nachgeschaltetes Rohr könnte den Monomerumsatz noch einmal deutlich erhöhen.

17 Diskussion

Ziel war es, ein Copolymer mit besonderen Strukturmerkmalen aus den Monomeren Styrol (S), n-Butylacrylat (n-BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure (AS) herzustellen. Das hergestellte Copolymer sollte eine große mittlere Sequenzlänge, eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und ein niedriges Molekulargewicht ($M_n < 3000$ g/mol) haben. Um diese Forderungen zu erfüllen, mußte zuerst die Copolymerzusammensetzung ermittelt werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Konzentration an Acrylsäure sehr gering war und deshalb vernachlässigt werden konnte. Um die Untersuchungen der geforderten neuen Strukturmerkmale, welche auf einer möglichst hohen mittleren Sequenzlänge des Copolymers beruhen, zu vereinfachen, mußten zwei Programme geschrieben werden. Das erste Programm sollte aus den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung die Polymerzusammensetzung mit Hilfe der Marcov-Ketten berechnen. Zur Visualisierung des entstehenden Copolymers sollte mit diesem Programm zusätzlich mit Hilfe der Monte-Carlo Methode und den Übergangswahrscheinlichkeiten Ausschnitte einiger Polymerketten exemplarisch dargestellt werden. Die automatische Berechnung der Copolymerzusammensetzung erwies sich als ein großer Vorteil, da schnell und einfach Simulationen mit beliebigen Monomerzusammensetzungen durchgeführt werden konnten. Durch das Anzeigen der Polymerkettenausschnitte und der Übergangswahrscheinlichkeiten war eine schnelle Überprüfung der Abhängigkeit des Copolymerisationsverhalten von den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung möglich. Das Programm läßt sich zudem leicht auf Copolymerisationen mit mehr als 3 Comonomere erweitern. Da in dieser Arbeit nicht etwa die Monomerzusammensetzung, sondern nur die Copolymerzusammensetzung gegeben war, mußte ein weiteres Programm geschrieben werden, welches auch diese Arbeit automatisiert. Mit Hilfe der beiden Programme konnte nun das Polymerisationsverhalten der drei Monomere Styrol, n-BA und HEMA in einem Dreiecksdiagramm dargestellt werden. Dabei stellte sich heraus, daß der n-BA-Anteil im Copolymer immer niedriger als in der Monomermischung war. Dies hat zur Folge, daß mit sehr hohen n-BA-Konzentrationen in der Monomermischung gearbeitet werden mußte. Da die Homoübergangswahrscheinlichkeit einen starken Einfluß auf die Sequenzlängenverteilung hat, wurde die Abhängigkeit der Homoübergangswahrscheinlichkeit von der Monomer-

zusammensetzung und den Copolymerisationsparametern untersucht. Es zeigte sich, daß nur bei sehr hohen Monomerkonzentrationen und großen Copolymerisationsparametern längere Sequenzketten erhalten werden. Bei der nachfolgenden Simulation des darzustellenden Copolymers stellte sich nun heraus, daß, bedingt durch die sehr niedrigen Copolymerisationsparameter, keine längeren Sequenzen auftreten. Besonders die Kombination Styrol-n-BA zeigte ein ausgeprägtes Bestreben zu einem alternierenden Einbau. Dies läßt sich damit erklären, daß das elektronenreiche Styrol bevorzugt das elektronenarme n-BA, bzw. daß das elektronenarme n-BA bevorzugt das elektronenreiche Styrol addiert. Eine wesentliche Erhöhung eines Anteils in der Monomermischung um dessen mittlere Sequenzlänge zu erhöhen schied aus, da durch diese Maßnahme das gewünschte Copolymer nicht mehr entsteht, weil dadurch auch der Anteil dieses Monomers im Copolymer stark ansteigt. Auch hat diese Maßnahme eine erhebliche Reduktion der Sequenzlänge der anderen Comonomere zur Folge. Dies war also kein gangbarer Weg, um das Ziel zu erreichen. Um das Ziel einer möglichst hohen mittleren Sequenzlänge der einzelnen Monomere, besonders des Styrols und des n-BA, zu erreichen, waren also weitere Überlegungen notwendig. Eine Möglichkeit ist eine Temperaturerhöhung, welche polare Kräfte, die einen alternierenden Einbau im Copolymer verursachen, zurückdrängt. Da auch durch diese Maßnahme keine wesentlich längeren Sequenzketten entstehen (die Copolymerisationsparameter sind nur wenig von der Temperatur abhängig), wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht, die mittlere Sequenzlänge zu erhöhen. Dies gelang durch Aufspalten des ursprünglichen ternären Copolymers in zwei ineinander mischbare ebenfalls ternäre Copolymere. In den einzelnen Copolymeren war mit HEMA als Lösungsvermittler nun der Anteil des jeweiligen Monomers (Styrol im styrolreichen Copolymer und n-BA im n-BA-reichen Copolymer) wesentlich höher. Durch den jetzt wesentlich höheren Anteil des jeweiligen Monomers im Copolymer war die mittlere Sequenzlänge wesentlich höher. Außerdem wurde durch die Trennung der Styrolphase von der n-BA-Phase während der Copolymerisation der unerwünschte alternierende Einbau dieser beiden Monomere stark zurückgedrängt. Dadurch konnten, vor allem mit HEMA als Lösungsvermittler, wesentlich längere Sequenzketten erreicht werden. Die entstehenden Copolymere mußten allerdings vollständig ineinander löslich sein, um nach der Mischung einen klaren Lack zu ergeben. Das Löslichkeitsverhalten der beiden Copolymere wurde deshalb bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen untersucht. Hier zeigte sich, daß HEMA

mit seinen Wasserstoffbrückenbindungen ein wesentlich besserer Löslichkeitsvermittler als die beiden anderen Monomere ist. Es war also gelungen, durch das Auftrennen des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere mit HEMA als Löslichkeitsvermittler, wesentlich längere Sequenzketten zu erreichen. Zur Darstellung der Copolymere mußten nun die Copolymerisationsparameter neu ermittelt werden, da für die gewählte hohe Reaktionstemperatur (180°C), die Copolymerisationsparameter nur für das System Styrol-n-BA bekannt waren. Eine erneute Berechnung des styrolreichen und des n-BA-reichen Copolymers mit den neu bestimmten Copolymerisationsparametern zeigte, daß die Trennung des ursprünglichen Copolymers in zwei ineinander lösliche Copolymere und die gewählte höhere Reaktionstemperatur die gewünschte Sequenzlängenverteilung bewirkte. Bevor nun mit der Darstellung der beiden Copolymere begonnen werden konnte, wurden allerdings kinetische Daten für die nachfolgenden Polymerisationsversuche benötigt. Besonders interessant waren dabei Aussagen über ein eventuelles nicht ideales Polymerisationsverhalten der Monomere. Zum Beispiel würden Gel- und Glaseffekte die Polymerisation in einer ungewünschten Art und Weise beeinflussen, da sie das Molekulargewicht deutlich erhöhen oder aber die Polymerisationsgeschwindigkeit stark reduzieren. Beide Effekte waren also unerwünscht. Da von den Monomeren Styrol und n-BA ausreichende kinetische Daten vorlagen, wurde nur das Polymerisationsverhalten des Monomers HEMA untersucht. Um erste Aussagen über das Polymerisationsverhalten zu erhalten, wurden deshalb zuerst Versuche bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur (60°C) durchgeführt, um eventuelle Schwierigkeiten, welche durch die, bei diesen hohen Temperaturen sehr hohen auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten, von vornherein auszuschließen. Es stellte sich heraus, daß bei einer Lösungspolymerisation HEMA ein ideales kinetisches Polymerisationsverhalten aufweist. Die nachfolgenden Versuche bei hohen Temperaturen zeigten allerdings, daß hier verstärkt Übertragungsreaktionen auftreten, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit stark absenken. Besonders das im tech. Xylol enthaltene Ethylbenzol erwies sich als ein guter Kettenübertrager. Nachdem die kinetischen Versuche mit HEMA abgeschlossen waren, stellte sich die Frage nach einem für diese Temperaturen geeigneten Initiator. Dieser sollte eine Halbwertszeit von etwa 5 min. bei 180°C haben und möglichst keine Übertragungsreaktionen mit der Reaktionsmischung eingehen. Zusätzlich sollte der Radikalausbeutefaktor möglichst hoch sein, um mit einer möglichst geringen Menge an Initiator auszukommen. Als Initiator für die verwendeten hohen

Temperaturen erwies sich das Di-*tert*-butylperoxid als ideal, da dieser Initiator, von den getesteten Initiatoren, die stärkste Beschleunigung der Polymerisation verursachte, da die beiden beim Zerfall des Initiators entstehenden *tert*-Butylradikale bei den im Reaktor vorliegenden Bedingungen nur im untergeordneten Maße Übertragungsreaktionen oder Abbruchreaktionen eingehen. Die Copolymerisationsversuche bei 180°C im Autoklaven zeigten, was aufgrund der vorher durchgeführten kinetischen Versuche zu erwarten war, daß kein Gel- oder Glaseffekt auftritt. Statt dessen spielten, wie erwartet, Übertragungsreaktionen eine entscheidende Rolle bei der Polymerisation. Das durch Mischung der beiden ineinander löslichen Copolymere hergestellte Produkt entsprach nun den ursprünglichen Anforderungen. Im styrolreichen Copolymer konnte durch Ersatz des tech. Xylols durch das reine Lösungsmittel Ethylbenzol zusätzlich Initiator eingespart werden, da das Ethylbenzol durch die Übertragungsreaktionen die Molmasse deutlich reduzierte. Allerdings war in diesem Lösungsmittel eine wesentlich längere Verweilzeit erforderlich um den geforderten hohen Umsatz zu erreichen. Das so hergestellte Produkt erwies sich als kratz- und schlagfest. Dies ist auf die neuen Strukturmerkmale des hergestellten Copolymers zurückzuführen. Durch die im Copolymer enthaltenen Hydroxygruppen haftet das Produkt hervorragend auf Metall. Der hergestellte Lack entsprach damit den ursprünglichen Vorgaben.

18 Experimenteller Teil

18.1 Reinigung der Lösungsmittel und der Monomere

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Literaturangaben /34/. Das von der Fa. Herberts (Wuppertal) gelieferte tech. Xylol wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Die Monomere wurden, wie von der Fa. Herberts geliefert, eingesetzt. Das für die kinetischen Versuche verwendete HEMA wurde durch Destillation im Vakuum vom Inhibitor befreit. Bei allen durchgeführten Versuchen wurde Argon 4.6 als Schutzgas verwendet.

18.2 Aufbereitung der Polymerproben

Die erhaltenen Copolymere wurden, wenn nicht anderes angegeben, zuerst an der Vakuumpumpe von Lösungsmittel- und Monomerresten befreit, mit Wasser gewaschen und erneut an der Pumpe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Polymerproben, welche gaschromatographisch untersucht werden sollten, wurden im Verhältnis 1 zu 10 in Aceton gelöst.

18.3 Gaschromatografische Untersuchungen

Die gaschromatographischen Untersuchungen im Rahmen der Umsatzbestimmung erfolgten auf einem Gerät der Fa. Hewlett Packard vom Typ 5730 A. Als Trennsäule wurde eine Kapillarsäule der Fa. Altech (Katalog Nr. 13789 AT-502,2) verwendet. Die Länge war 30 m bei einem Durchmesser von 0,32 mm. Die Stärke der stationären Phase war 1,8 μm . Es wurde folgendes Temperaturprogramm gefahren:

isotherm: 16 min. bei 100°C

Aufheizung auf 250°C mit 16°C / min.

isotherm: 250°C für 8 min.

Die Temperatur im Einspritzblock betrug 300°C. Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors. Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden, wegen der erheblichen Streuung der Meßwerte, mindestens fünffach wiederholt und anschließend gemittelt. Als Standard diente Diphenylether.

18.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Polymere wurden mit einer Konzentration von $\sim 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in CHCl_3 gelöst und bei 30°C mit einer Fließgeschwindigkeit von $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ vermessen. Die Trennung erfolgte über eine Kombination der Säulentypen Shodex AC-806/S, AC-804/S und AC-802/S der Fa. Showa Denko K. K., Tokyo. Die Auswertung erfolgte nach den Verfahren der Universellen Kalibrierung. Zur Aufnahme des Konzentrationssignales und zur Bestimmung der Viskosität am Säulenausgang kam eine Kombination aus Differentialrefraktometer und Viskometer der Fa. Knauer, Berlin zum Einsatz.

18.5 Dampfdruckosmometrie

Das Monomere HEMA und die dargestellten Oligomere wurden mittels Dampfdruckosmometrie in Chloroform bei 30°C vermessen. Die Kalibrierung des Gerätes (Fa. Knauer, Typ 11.00) erfolgte mit Benzil.

18.6 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR Aufnahmen erfolgten auf den Geräten der Fa. Varian, Typ Gemini 200 (200 MHz) und der Fa. Bruker, Typ AMX 300 (300 MHz). Das PolyHEMA wurde in deuteriertem DMF vermessen, während die anderen Polymere in deuteriertem Chloroform CDCl_3 vermessen wurden.

18.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse erfolgte an einem Elementar Analysator Modell 1106 der Fa. Carlo ERBA.

19 Anhang

19.1 Reaktionsdurchführung

Um ein Verdampfen der Monomere oder des Lösungsmittels bei der Reaktionstemperatur zu verhindern, wird ein Betriebsdruck von 4 bar eingestellt. Der Reaktor wird vor dem Anfahren der Reaktion mit Xylol gefüllt, mit Argon auf den gewünschten Betriebsdruck von 4 bar gebracht und dann erhitzt. Kurz vor Erreichung der Reaktionstemperatur werden die Reaktionslösungen in den Reaktor gepumpt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß bedingt durch das Einsetzen der Polymerreaktion, die Temperatur stark ansteigen kann. Durch das kontinuierliche Einfüllen der Reaktanden steigt der Druck im Reaktor kontinuierlich an und muß deshalb von Zeit zu Zeit auf 4 bar entspannt werden. Um die genaue Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor zu bestimmen, wird nach Beendigung der Reaktion sowohl der Zu- als auch der Abfluß des Reaktors über die Hähne geschlossen. Nach Abkühlen kann nun der Inhalt des Reaktors ausgewogen werden. Das Gewicht des Reaktorinhaltes beträgt bei einer Reaktionstemperatur von 180°C und bei einem Umsatz von annähernd 90% bei dem styrolreichen Reaktionsprodukt etwa 260 g (+/-10 g). Der Inhalt des Reaktors wiegt beim n-BA-reichen Produkt unter den gleichen Bedingungen, aufgrund der höheren Dichte des Poly-n-BA gegenüber dem Polystyrol, ungefähr 280 g (+/-10 g). Da durch die Waagen der Massenstrom, der in den Reaktor gepumpt wird, gemessen wird, kann sofort aus der Masse der Polymerlösung die mittlere Verweilzeit bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, daß sich das Reaktorvolumen nicht durch Änderung der Trombe aufgrund Viskositätseinflüssen ändert, ergibt sich eine Dichte von $0,864 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ im styrolreichen Polymer und eine Dichte von $0,930 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ im n-BA-reichen Polymer bei 180°C und etwa 90%igen Umsatz. Hierbei bleibt allerdings unberücksichtigt, daß sich auch ein kleiner Teil der ausgewogenen Polymerlösung im Auslaufrohr befindet, bzw. noch an der Reaktorwand haftet. Durch die beiden Auffanggefäße können während eines Versuches zusätzlich mehrere Fraktionen entnommen werden. Dabei muß allerdings vor Abnahme der Polymerproben, die fünffache Verweilzeit abgewartet werden, in welcher das entstehende Produkt in das Auffanggefäß für das Polymer (6) eingeleitet wird. Nach Ablauf dieser 5 Verweilzeiten kann eine Produktprobe des Polymers, nach mehrmaligem Spülen des Verteilers, in

einem der Auffanggefäße für die Fraktionen (7) aufgefangen werden. Diese Maßnahme erspart das Auf- und Abkühlen und die Reinigung des Reaktors bei jeder Fraktionsabnahme. Es können somit mehrere Fraktionen (Auswechseln der Auffanggefäße für die Fraktionen während der Reaktion) bei einer Versuchsreihe gewonnen werden. Diese Fraktionen können sich sowohl in der Verweilzeit, durch Änderung der Pumpleistung der Membranpumpen, als auch in der Reaktionstemperatur unterscheiden. Während der Versuche werden sowohl die Massenabnahme der Vorratsgefäße 4 und 5 als auch die Temperaturen des Reaktors und des Rohres kontinuierlich aufgezeichnet. Die erhaltenen analogen Meßsignale müssen aber noch aufbereitet werden, bevor sie digitalisiert werden können.

19.2 Beschreibung des Meßdatenerfassungssystems

Zur kontinuierlichen Messung der Temperatur im Reaktor und in den Vorratsgefäßen müssen, wie auch bei der Erfassung des Monomerverbrauches bzw. des Initiators mit den Waagen, während der Reaktion die analogen Signale der Ni-CrNi - Temperaturfühler und der Waagen digitalisiert werden. Dies wird mit einem 8-Kanal / 12-Bit-Datenerfassungssystem der Firma Conrad Electronic durchgeführt. Das System besteht aus 8 Eingängen mit jeweils 10 k Ω als Eingangswiderstand. Zusätzlich sind alle Eingänge nach + 5V mittels einer Kleinsignaldiode (1N4148) abgesichert. Die Stromversorgung geschieht über die Datenleitungen der seriellen Schnittstelle im Multiplexverfahren. Bei der 12-Bit - Analog - Digitalwandlung (LTC 1290 von Linear Technology) werden die Datenleitungen in 4096 Schritte bis auf 1,22 mV aufgelöst. Die analogen Spannungen aus den beiden Thermofühlern und den Waagen müssen deshalb vor der Digitalisierung noch aufgearbeitet werden, da diese sich nur um einige μ V pro K ändern und somit viel zu klein sind. Die von den Temperaturfühlern abgegebene analoge Spannung soll dabei um den Faktor 100 verstärkt werden. Bedingt durch diese hohe Verstärkung wird eine wesentlich bessere Auflösung erhalten. Die elektrischen Waagen geben eine, dem Gewicht proportionale, analoge Spannung von 0 - 15 V (1000 mV pro 1 kg Wägegut) ab, welche um den Faktor 3 verkleinert werden muß, um die volle Auflösung des Analog - Digitalwandlers zu erhalten und einen möglichst großen

Wägebereich zu erzielen. Die Aufbereitung der Signale erfolgt mit Hilfe des Vierfachoperationsverstärker LM 323 N bzw. des Einfachoperationsverstärker LM741 von Texas Instruments /35/.

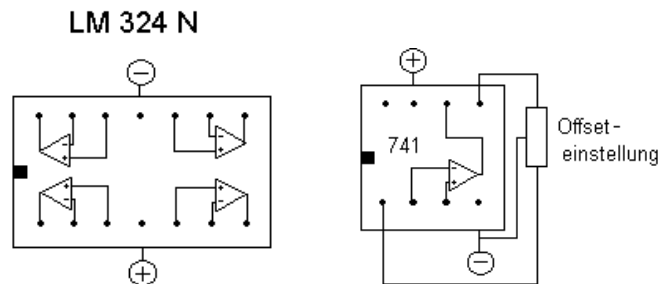


Abb. 19.2.1: Anschlußbelegung des LM 324 N und des LM 741 mit Offsetting

Die für den integrierten Schaltkreis benötigte symmetrische Spannung wird durch ein Netzteil mit einer stabilisierter Ausgangsspannung von ± 15 V (MC 78L15 und MC 79L15 jeweils 100 mA Ausgangsstrom) zur Verfügung gestellt. Dabei gilt folgende Steckerbelegung:

1. Pol = +15 V; 2. Pol = 0 V analoge Masse; 3. Pol -15 V.

Die von den Temperaturfühlern abgegebenen Spannungen werden mittels eines nicht invertierenden Verstärkers aufbereitet. Die verwendete Schaltung entspricht:

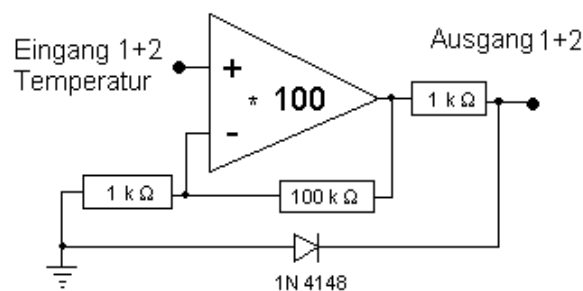


Abb. 19.2.2: Schaltbild des nicht invertierenden Verstärkers für die Aufbereitung der Spannungen der Temperaturfühler

Die Temperaturfühler werden jeweils mit einem der positiven Eingänge des Operationsverstärkers (Eingang 1 + 2) direkt verbunden. Der Eingangswiderstand beträgt dadurch

einige 100 M Ω . Durch die Rückkopplung des Ausgangssignals an den negativen Eingang des Operationsverstärkers im Verhältnis 100 zu 1 erreicht man eine Verstärkung von ≈ 100 . Der Ausgang ist mit einem 1 k Ω Widerstand dauerhaft gegen Überlastung und gegen Kurzschlüsse geschützt. Um zu verhindern, daß bei falschem Anschluß der Temperaturfühler negative Ausgangsspannungen gegenüber der Masse resultieren, ist zusätzlich noch eine Kleinsignaldiode eingebaut, welche diese Spannungen nach der Masse ableitet. Für die Aufbereitung der Spannungen der Waagen werden folgende Schaltungen verwendet:

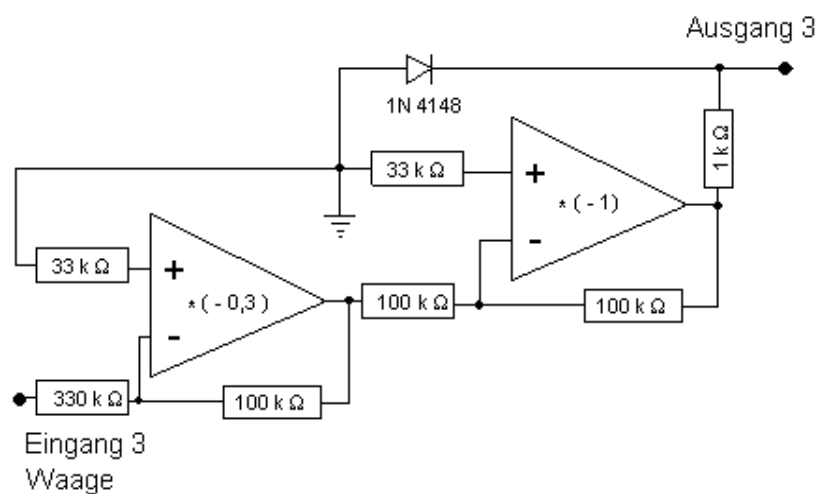
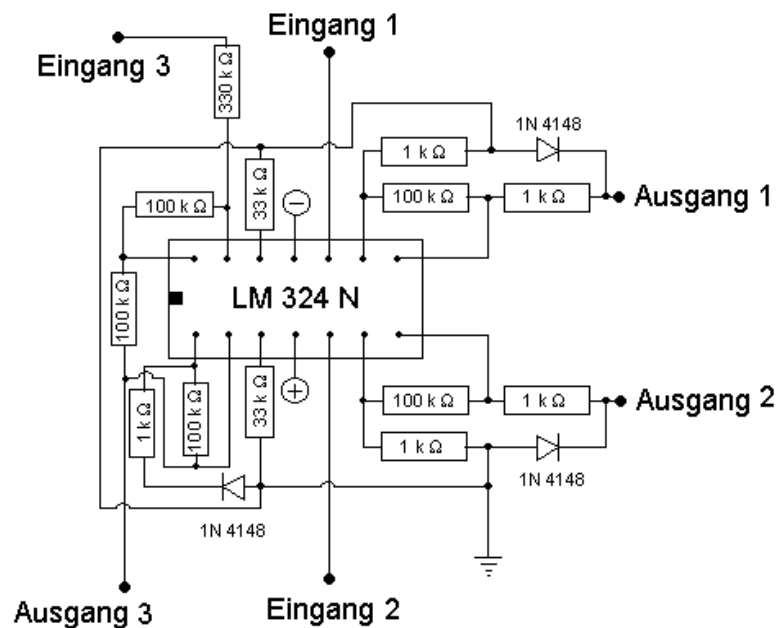


Abb. 19.2.3: Schaltbild des Verstärkers für die Aufbereitung der Spannungen der Waage (Monomerverbrauch)

Der Eingang 3 (Waage Monomerverbrauch) wird mit einem 330 k Ω Widerstand zum negativen Eingang der Operationsverstärkers geführt. Der Eingangswiderstand beträgt deshalb 330 k Ω . Der Ausgang des Operationsverstärkers wird über einen Widerstand von 100 k Ω zurück an den negativen Eingang des Operationsverstärkers geführt. Dies hat eine Verstärkung von -0,303 ($100/330$) zur Folge, da das Signal vom negativen Eingang invertiert wird. Der Ausgang dieses Operationsverstärkers wird diesmal über einen 100 k Ω Widerstand an den negativen Eingang des letzten der vier Operationsverstärkers geführt. Durch den Rückkoppelwiderstand von 100 k Ω wird eine Verstärkung von eins erreicht ($100/100$), so daß das Signal nur invertiert wird. Es wird also insgesamt eine Verstärkung von +0,303 erhalten. Die positiven Eingänge werden bei den invertierenden Verstärkern über einen 33 k Ω Widerstand nach der Masse geführt, um eine möglichst

geringe Temperaturabhängigkeit zu erhalten. Der Ausgang ist, wie die Ausgänge der für die Temperaturfühler zuständigen Operationsverstärker, mit einem Widerstand von $1\text{ k}\Omega$ und einer Kleinsignaldiode gegen Fehlbedienung geschützt. Der 4. Eingang (Waage Initiatorverbrauch) ist über einen Spannungsteiler ($3 \cdot 820\text{ k}\Omega$) mit der analogen Masse verbunden. Der positive Eingang des Operationsverstärkers LM 741 ist über einen $100\text{ k}\Omega$ Widerstand mit dem zweiten Widerstand des Spannungsteilers verbunden, so daß an diesem Punkt $1/3$ der Eingangsspannung liegt. Die Verstärkung ist mit Hilfe eines Potentiometers ($100\text{ k}\Omega$) 1-100 -fach einstellbar. Ein zweites Potentiometer dient zur Einstellung der Offsetspannung. Der Ausgang ist wieder durch einen $1\text{ k}\Omega$ Widerstand und eine Kleinsignaldiode vor Fehlbedienungen geschützt. Das nächste Bild zeigt den kompletten Aufbau der Schaltung für die Meßdatenaufbereitung:



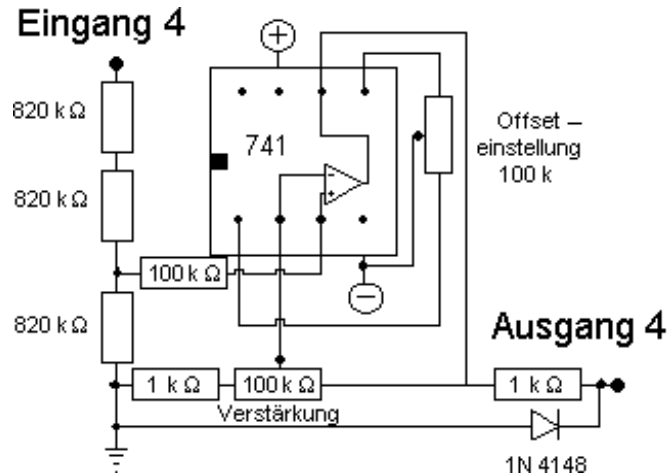


Abb. 19.2.3: Bestückungsplan der Operationsverstärker

Alle 4 Ausgänge sind zusätzlich mit Hilfe eines 420 μF Kondensators gegen Schwingungen stabilisiert. Die aufbereiteten Signale werden den Eingängen des Datenerfassungssystems [1. und 2. - Temperatur und 3.- Waage (Monomer) 4. Waage (Initiator)] zugeführt. Die verbleibenden vier Eingänge des Datenerfassungssystems (5., 6., 7. und 8.) sind intern auf Masse gelegt und können für spätere Einsätze benutzt werden. Ein Basic-Programm wandelt dann die vom Datenerfassungssystem gelieferten Daten wieder in die Meßgrößen um, welche mit Hilfe des Computers weiter aufgearbeitet werden können.

19.3 Programme

19.3.1 Programm zur Aufnahme der Meßdaten: "Waagetem.bas"

Dieses Programm wird aus dem Programm Qbasic.EXE der Firma Microsoft gestartet. Zuerst muß dabei der Interpreter Qbasic.EXE durch dem Befehl Qbasic.exe in der "DOS-Ebene" gestartet werden. Das Basicprogramm Waagetem.bas wird anschließend durch den Menüpunkt "Datei Öffnen" eingeladen. Nun kann das Programm durch Eingabe von F5 oder durch den Befehl in dem Menüpunkt "Ausführen Start" gestartet werden.

```
CLS                                     ' Löschen des Bildschirmes
  INPUT "Dateinamen eingeben: "; n$
  OPEN n$ FOR OUTPUT AS #1
  Startzeit = TIMER
  Tag$ = DATE$
  PRINT #1, Tag$
0   k = 1
1   DIN$ = "111101110001": GOTO 60 ' Kanal 1
2   DIN$ = "111101110011": GOTO 60 ' Kanal 2
3   DIN$ = "111101111001": GOTO 60 ' Kanal 3
4   DIN$ = "111101111011": GOTO 60 ' Kanal 4
5   DIN$ = "111101110101": GOTO 60 ' Kanal 5
6   DIN$ = "111101110111": GOTO 60 ' Kanal 6
7   DIN$ = "111101111101": GOTO 60 ' Kanal 7
8   DIN$ = "111101111111": GOTO 60 ' Kanal 8
60  B = 512                               'Skalierungsfaktor für Dout
    (Anfangswert)
70  Vout = 0                             ' Vout: dezimale Darstellung von
    Dout
100 FOR I = 1 TO 12                       ' Schleife 12 mal durchlaufen (12
    Bits)
110 OUT &H3FC, (&HFE AND INP(&H3FC))      ' SClk und CS auf LOW
120 IF MID$(DIN$, 13 - I, 1) = "0" THEN OUT &H3FC, (&HFD AND INP(&H3FC))
    ELSE OUT &H3FC, (&H2 OR INP(&H3FC))  ' DIN wird seriell übertragen
130 OUT &H3FC, (&H1 OR INP(&H3FC))      ' SClk auf HIGH
140 IF (INP(&H3FE) AND 16) = 16 THEN D = 0 ELSE D = 1 ' Datenbit einlesen
150 Vout = Vout + (D * B): B = B / 2     ' alle Bits skalieren und summieren
160 NEXT I                               ' Schleife erneut durchlaufen
200 OUT &H3FC, (&HFD AND INP(&H3FC))    ' DIN und CS auf HIGH
210 OUT &H3FC, (&H2 OR INP(&H3FC))      ' DIN geht auf LOW
230 FOR J = 1 TO 20
    NEXT J                               ' CS für 52 Takte High
265 IF k = 1 THEN 275
    IF k = 2 THEN
    PRINT "Zeit: "; TIMES$
    PRINT "Vergangene Zeit in sec:",
    PRINT USING "##### sec"; Vergangenezeit;
    Vergangenezeit = TIMER - Startzeit
    PRINT
    PRINT "Kanal"; k - 1; " "; (Vout - 25) * .365; "°Celsius" ' Leerzeile ausgeben
    PRINT #1, Vergangenezeit, ; " "; (Vout - 25) * .365, ' Ergebnis ausgeben
    END IF
```

```

IF k = 3 THEN
PRINT "Kanal"; k - 1; " "; (Vout) * .42; "øCelsius"      ' Ergebnis ausgeben
PRINT #1, " "; (Vout) * .42,
END IF
IF k = 4 THEN
PRINT "Kanal"; k - 1; " "; (Vout - 1) * 16.23; " Gramm"  ' Ergebnis ausgeben
PRINT #1, " "; (Vout - 1) * 16.23; " Gramm"            ' Ergebnis ausgeben
PRINT                                                    ' Leerzeile ausgeben
END IF
272 IF k = 8 THEN GOTO 300                               ' Ende eines Meßdurchganges
275 k = k + 1
ON k GOTO 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8                    ' nächster Kanal
PRINT                                                    ' Leerzeile ausgeben
PRINT                                                    ' Leerzeile ausgeben
300 FOR I = 1 TO 20000                                  ' Warteschleife für die Betrachtung der Werte
NEXT I
380 IF INKEY$ = "" THEN GOTO 0                          ' bei Tastendruck Programmende
390 CLOSE
END                                                       ' Programmende

```

19.3.2 Programm zur Simulation von Kettenausschnitten und Berechnung der Copolymerzusammensetzung: "Copofor2.exe"

c Graphische Darstellung von Copolymermolekülen mit drei
c Monomereinheiten durch Monte-Carlo-Simulation, umgeschrieben
c von A. Hundeshagen im September 1996
c
c Zuerst werden die Namen der Monomere die eingebaut werden
c sollen, die zugehörigen r-Parameter und deren Molenbrüche
c abgefragt. Daraus errechnet das Programm die Übergangs-
c wahrscheinlichkeiten. Danach erfolgt die eigentliche
c Monte-Carlo-Simulation. Wenn am Schluß der Berechnung
c eine "1" eingegeben wird, wird eine neue Simulation mit den
c gleichen Monomeren aber anderen Molenbrüchen gestartet.
c Die Daten werden in der Datei "ter1.dat" gespeichert und
c können ausgedruckt werden.
c

```

INTEGER      E(10,100),f,G(5001),h,i,j,y1,y2,y3,t,random,flagge
INTEGER      cr/13/,lf/10/,ifail,berechnung
DOUBLE PRECISION  c1,c2,x,k,m,Z(1),summe,
*            p11,p22,p33,p12,p13,p21,p23,p31,p32,
*            r12,r13,r21,r23,r31,r32,
*            konz1,konz2,konz3,ergebins(3,3),
*            b12,b22,b32,MP(3,3),Feld(3,3),G05CAF
EXTERNAL     G05CAF,G05CBF,F01CKF
CHARACTER    m1*20,m2*20,m3*20
CHARACTER*1  O
CHARACTER*1  P
CHARACTER*1  Q
O = '*'
P = '='
Q = 'o'
berechnung = 1.
flagge = 2

```

c Eingabe der benötigten Daten:

```

OPEN (10,FILE='ter1.dat')
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 1 ein :'
READ (5,33) m1
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 2 ein :'
READ (5,44) m2
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Namen des Monomers 3 ein :'
READ (5,55) m3
33 FORMAT (A)
44 FORMAT (A)
55 FORMAT (A)
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R12 ein :'
READ (5,*) r12
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R13 ein :'
READ (5,*) r13
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R21 ein :'
READ (5,*) r21
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R23 ein :'
READ (5,*) r23
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R31 ein :'
READ (5,*) r31
WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert R32 ein :'
READ (5,*) r32
c   Beginn der Schleife:
117 continue
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch oder die Konzentration des
*Monomers 1 ein :'
READ (5,*) konz1
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch oder die Konzentration des
*Monomers 2 ein :'
READ (5,*) konz2
WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch oder die Konzentration des
*Monomers 3 ein :'
READ (5,*) konz3
c   Umrechnung der Konzentrationen in Molenbrüchen.
summe = konz1 + konz2 + konz3
konz1 = konz1 / summe
konz2 = konz2 / summe
konz3 = konz3 / summe
WRITE (6,*) ' Geben Sie bitte den Random-Link ein (max. 1000) :'
READ (5,*) random
Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten:
p11 = konz1 / (konz1 + (konz2 / r12) + (konz3 / r13))
p12 = konz2 / ((konz1 * r12) + konz2 + (r12 * konz3 / r13))
p13 = konz3 / ((konz1 * r13) + (konz2 * r13 / r12) + konz3)
p21 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r21) + (konz3 * r21 / r23))
p22 = konz2 / ((konz1 / r21) + konz2 + (konz3 / r23))
p23 = konz3 / ((konz1 * r23 / r21) + (r23 * konz2) + konz3)
p31 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r31 / r32) + (konz3 * r31))
p32 = konz2 / ((konz1 * r32 / r31) + konz2 + (r32 * konz3))
p33 = konz3 / ((konz1 / r31) + (konz2 / r32) + konz3)
WRITE (10,371) berechnung
371 FORMAT (' Berechnung Nr. ',I3 )
WRITE (10,*)
IF (flagge.Eq.1) GOTO 157
WRITE (10,410) m1
WRITE (6,410) m1
410 FORMAT (' Name Monomer 1 : ',A10)
WRITE (10,420) M2
WRITE (6,420) M2

```

```

420 FORMAT ( ' Name Monomer 2 : ',A10)
    WRITE (10,425) m3
    WRITE (6,425) m3
425 FORMAT ( ' Name Monomer 3 : ',A10,/)
    WRITE (10,430) r12,r13
    WRITE (6,430) r12,r13
430 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R12=',F8.3,3X,'R13=',F8.3)
    WRITE (10,435) r21,r23
    WRITE (6,435) r21,r23
435 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R21=',F8.3,3X,'R23=',F8.3)
    WRITE (10,437) r31,r32
    WRITE (6,437) r31,r32
437 FORMAT ( ' Copolymerisationsparameter R31=',F8.3,3X,'R32=',F8.3,/)
157 CONTINUE
    WRITE (10,440) konz1,konz2,konz3
    WRITE (6,440) konz1,konz2,konz3
440 FORMAT ( ' Molenbrueche im Monomergemisch : ',
    *3F12.3,/)
    WRITE (10,62)
    WRITE (6,62)
62 FORMAT ( ' Uebergangswahrscheinlichkeiten: '/')
    WRITE (10,86)
    WRITE (6,66)
66 FORMAT ( ' P11 P12 P13 P21 P22 P23')
86 FORMAT ( ' P11 P12 P13 P21 P22
    * P23')
    WRITE (10,67) p11,p12,p13,p21,p22,p23
    WRITE (6,67) p11,p12,p13,p21,p22,p23
67 FORMAT (6F9.5,/)
    WRITE (10,78)
    WRITE (6,68)
68 FORMAT ( ' P31 P32 P33')
78 FORMAT ( ' P31 P32 P33')
    WRITE (10,69) p31,p32,p33
    WRITE (6,69) p31,p32,p33
69 FORMAT(3F9.5,/,/)
    p11 = p11 * 10000.
    p12 = p12 * 10000.
    p13 = p13 * 10000.
    p21 = p21 * 10000.
    p22 = p22 * 10000.
    p23 = p23 * 10000.
    p31 = p31 * 10000.
    p32 = p32 * 10000.
    p33 = p33 * 10000.
c Addition der Wahrscheinlichkeiten: {Bxy = Addierte Übergangswahr-
c scheinlichkeiten}
    b12 = p11 + p12
    b22 = p21 + p22
    b32 = p31 + p32
c Bestimmung des Startmoleküls:
    y1 = 10. * konz1
    DO 15 i = 1,y1,1
    E(i,1) = 1
15 CONTINUE
    y2 = 10. * konz2 + y1
    DO 20 i = (y1+1),y2,1
    E(i,1) = 2
20 CONTINUE

```

```

y3 = 10. * konz3 + y2
DO 25 i = (y2+1),y3,1
E(i,1) = 3
25 CONTINUE
c  Bestimmung der Zufallszahl:
k = 0.
m = 0.
CALL G05CBF(0)
DO 99 t = 1,5001,1
x = G05CAF(x)
g(t) = INT(x * 10001)
c
99 CONTINUE
c  Beginn der Monte-Carlo-Simulation:
t = random
DO 30 h = 1,10,1
DO 40 f = 1,99,1
IF (E(h,f).EQ.1) GOTO 1
IF (E(h,f).EQ.2) GOTO 5
IF (E(h,f).EQ.3) GOTO 9
1 IF (g(t).LE.p11) THEN
E(h,(f+1)) = 1
ELSE IF (g(t).LE.b12) THEN
E(h,(f+1)) = 2
ELSE
E(h,(f+1)) = 3
ENDIF
goto 13
5 IF (g(t).LE.p21) THEN
E(h,(f+1)) = 1
ELSE IF (g(t).LE.b22) THEN
E(h,(f+1)) = 2
ELSE
E(h,(f+1)) = 3
ENDIF
goto 13
9 IF (g(T).LE.p31) THEN
E(h,(f+1)) = 1
ELSE IF (g(t).LE.b32) THEN
E(h,(f+1)) = 2
ELSE
E(h,(f+1)) = 3
ENDIF
goto 13
13 CONTINUE
t = t + 1
40 CONTINUE
30 CONTINUE
c  Ende der Simulationsschleife.
IF (flagge.Eq.1) GOTO 402
WRITE (10,400)
WRITE (6,400)
400 FORMAT(' Monte-Carlo-Simulation von 10 Copolymermolekuelen der Ket
*tenlaenge 64.'/, ' Differentieller Umsatz!'/)
WRITE (10,460)
WRITE (6,460)
460 FORMAT ( ' Benutzte Symbole: Monomeres M1: * Monomeres M2: =
* Monomeres M3: o ',/)
WRITE (6,*)

```

```

402 CONTINUE
c  E(i,j) ist die Matrix für die Datei ter1.dat in binärer Form.
  OPEN(12,file='con',form='binary')
  DO 50 i = 1,10,1
  DO 60 j = 21,100,1
  IF (E(i,j).EQ.1) k = k + 1.
  IF (E(i,j).EQ.2) m = m + 1.
  IF (E(i,j).EQ.1) THEN
  WRITE (12) O
  ELSE IF (E(i,j).EQ.2) THEN
  WRITE (12) p
  ELSE IF (E(i,j).EQ.3) THEN
  WRITE (12) Q
  ENDIF
60 CONTINUE
50 CONTINUE
  CLOSE (12)
  CLOSE (10)
  DO 70 i = 1,10,1
  DO 80 j = 1,20,1
  E(i,j) = 0
80 CONTINUE
70 CONTINUE
  DO 90 i = 1,10,1
  OPEN (10,FILE='ter1.dat', access='append', Status ='old')
  WRITE (10,518)
518 FORMAT ( )
  CLOSE (10)
  OPEN (10, FILE='ter1.dat', access='append', Status ='old',
  *form='binary')
  DO 100 j = 13,84,1
  IF (E(i,j).EQ.1) WRITE (10) O
  IF (E(i,j).EQ.2) WRITE (10) P
  IF (E(i,j).EQ.3) WRITE (10) Q
100 CONTINUE
  CLOSE (10)
90 CONTINUE
  PAUSE
  OPEN (10,FILE='ter1.dat',access='append', Status ='old')
  OPEN (12,file='con')
  c1 = k/800.
  c2 = m/800.
  WRITE (10,270)
  WRITE (12,270)
270 FORMAT ( /,,' Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation: ',/)
  WRITE (10,280) c1
  WRITE (12,280) c1
280 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M1 im Copolymer: ',F8.3)
  WRITE (10,290) c2
  WRITE (12,290) c2
290 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M2 im Copolymer: ',F8.3)
  WRITE (10,295) 1-c1-c2
  WRITE (12,295) 1-c1-c2
295 FORMAT ( ' Anteil des Monomers M3 im Copolymer: ',F8.3,/)
  WRITE (10,317) random
  WRITE (12,317) random
317 FORMAT ( ' Berechnet mit "Random-Link": ',i4,/)
c  Berechnung der Zusammensetzung des Polymers mit Hilfe der
c  Copolymerisationsgleichung:

```

```

MP(1,1) = p11/10000.
MP(1,2) = p12/10000.
MP(1,3) = p13/10000.
MP(2,1) = p21/10000.
MP(2,2) = p22/10000.
MP(2,3) = p23/10000.
MP(3,1) = p31/10000.
MP(3,2) = p32/10000.
MP(3,3) = p33/10000.
Do 146 i = 1,3,1
Do 147 j = 1,3,1
Feld (i,j) = Mp (i,j)
147 CONTINUE
146 CONTINUE
c Multiplikation der Matrix:
DO 153 u = 1,4,1
ifail = 0
CALL f01ckf (ergebins,feld,feld,3,3,3,Z,1,1,ifail)
feld = ergebins
153 CONTINUE
WRITE (10,167)
WRITE (12,167)
167 FORMAT (' Mit der Copolymerisationsgleichung berechnet: ',/)
WRITE (10,177) ergebins(1,1)
WRITE (12,177) ergebins(1,1)
177 FORMAT (' Anteil am Monomer M1 im Copolymer: ',F8.3)
WRITE (10,178) ergebins(2,2)
WRITE (12,178) ergebins(2,2)
178 FORMAT (' Anteil am Monomer M2 im Copolymer: ',F8.3)
WRITE (10,179) ergebins(3,3)
WRITE (12,179) ergebins(3,3)
179 FORMAT (' Anteil am Monomer M3 im Copolymer: ',F8.3,/,)
WRITE(10,456)
456 FORMAT (/,)
berechnung = berechnung + 1.
c Ende der Schleife.
WRITE (12,*) ' Noch einmal? Dann geben Sie bitte 1 ein. '
READ (5,*) flagge
CLOSE (12)
IF (flagge.Eq.1) GOTO 117
CLOSE (10)
END

```

19.3.3 Programm zur Ermittlung der Monomierzusammensetzung aus der Copolymerzusammensetzung: "Neudata.exe"

```

c Programm berechnet aus dem Copolymerverhältnis die Molenbrüche
c der Monomere. Die Ergebnisse werden in der Datei Neudata.dat
c gespeichert.
c
INTEGER*4      a,b,flagge
DOUBLE PRECISION p11,p22,p33,p12,p13,p21,p23,p31,p32,
*              r12,r13,r21,r23,r31,r32,dif1,dif2,dif3,
*              konz1,konz2,konz3,
*              pp11,pp12,pp13,pp21,pp22,pp23,

```



```

*          pp31,pp32,pp33,nenner1,nenner2,
*          var1,var2,var3,var4,var5,
*          soll1,soll2,soll3,ist1,ist2,ist3
c
c  soll1; ist1 = Molenbrüche im Copolymer
c  Konz1 = errechnete Werte des Molenbruchs im Monomergemisch
c
c  Konstanten zur Ermittlung einer schnellen Annäherung. Schnell und
c  anschließend genau. Der Parameter var5 dient zum Abfangen
c  unzulässiger negativer Parameter.
c
  flagge = 1
  var1 = -.0001
  var2 = -.01
  var3 = .0001
  var4 = .01
  var5 = 0.
  OPEN (10,FILE='Neudata.dat')
c  Eingabe der benötigten Daten:
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r12 ein : '
  READ (5,*) r12
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r13 ein : '
  READ (5,*) r13
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r21 ein : '
  READ (5,*) r21
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r23 ein : '
  READ (5,*) r23
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r31 ein : '
  READ (5,*) r31
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den R-Wert r32 ein : '
  READ (5,*) r32
523 CONTINUE
c  soll Werte im Polymer:
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch des Monomers 1 im Copolymer
* ein : '
  READ (5,*) soll1
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch des Monomers 2 im Copolymer
* ein : '
  READ (5,*) soll2
  WRITE (6,*) ' Geben Sie den Molenbruch des Monomers 3 im Copolymer
* ein : '
  READ (5,*) soll3
c  Umrechnung in Molenbrüche; Abfang eventueller Eingabefehler:
  nenner1 = soll1 + soll2 + soll3
  soll1 = soll1 / nenner1
  soll2 = soll2 / nenner1
  soll3 = soll3 / nenner1
c  Schätzwerte für die Berechnung:
  konz1 = soll1
  konz2 = soll2
  konz3 = soll3
c  Start der Berechnung:
  Do 450 a=1,5000,1
c  Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten:
  p11 = konz1 / ((konz1 + (konz2 / r12) + (konz3 / r13))
  p12 = konz2 / ((konz1 * r12) + konz2 + (r12 * konz3 / r13))
  p13 = konz3 / ((konz1 * r13) + (konz2 * r13 / r12) + konz3)
  p21 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r21) + (konz3 * r21 / r23))
  p22 = konz2 / ((konz1 / r21) + konz2 + (konz3 / r23))

```

```

p23 = konz3 / ((konz1 * r23 / r21) + (r23 * konz2) + konz3)
p31 = konz1 / (konz1 + (konz2 * r31 / r32) + (konz3 * r31))
p32 = konz2 / ((konz1 * r32 / r31) + konz2 + (r32 * konz3))
p33 = konz3 / ((konz1 / r31) + (konz2 / r32) + konz3)
c Berechnung der ist Werte
Do 460 b=1,5,1
c Multiplikation der Matrix;
pp11 = p11 * p11 + p12 * p21 + p13 * p31
pp12 = p11 * p12 + p12 * p22 + p13 * p32
pp13 = p11 * p13 + p12 * p23 + p13 * p33
pp21 = p21 * p11 + p22 * p21 + p23 * p31
pp22 = p21 * p12 + p22 * p22 + p23 * p32
pp23 = p21 * p13 + p22 * p23 + p23 * p33
pp31 = p31 * p11 + p32 * p21 + p33 * p31
pp32 = p31 * p12 + p32 * p22 + p33 * p32
pp33 = p31 * p13 + p32 * p23 + p33 * p33
p11 = pp11
p12 = pp12
p13 = pp13
p21 = pp21
p22 = pp22
p23 = pp23
p31 = pp31
p32 = pp32
p33 = pp33
460 CONTINUE
ist1 = pp11
ist2 = pp22
ist3 = pp33
c Umrechnung in Molenbrüchen:
nenner2 = ist1 + ist2 + ist3
ist1 = ist1 / nenner2
ist2 = ist2 / nenner2
ist3 = ist3 / nenner2
c Anpassung der Monomerkonzentrationen:
dif1 = soll1 - ist1
IF (dif1.LT.var1) THEN
konz1 = konz1 - .0001
IF (dif1.LT.var2) THEN
konz1 = konz1 - .005
END IF
END IF
IF (dif1.GT.var3) THEN
konz1 = konz1 + .0001
IF (dif1.GT.var4) THEN
konz1 = konz1 + .005
END IF
END IF
If (konz1.LT.var5) THEN
konz1 = 0
END IF
dif2 = soll2 - ist2
IF (dif2.LT.var1) THEN
konz2 = konz2 - .0001
IF (dif2.LT.var2) THEN
konz2 = konz2 - .005
END IF
END IF
IF (dif2.GT.var3) THEN

```

```

konz2 = konz2 + .0001
IF (dif2.GT.var4) THEN
konz2 = konz2 + .005
END IF
END IF
If (konz2.LT.var5) THEN
konz2 = 0
END IF
dif3 = soll3 - ist3
IF (dif3.LT.var1) THEN
konz3 = konz3 - .0001
IF (dif3.LT.var2) THEN
konz3 = konz3 - .005
END IF
END IF
IF (dif3.GT.var3) THEN
konz3 = konz3 + .0001
IF (dif3.GT.var4) THEN
konz3 = konz3 + .005
END IF
END IF
If (konz3.LT.var5) THEN
konz3 = 0
END IF
c Umrechnung in Molenbrüchen:
nenner2 = konz1 + konz2 + konz3
konz1 = konz1 / nenner2
konz2 = konz2 / nenner2
konz3 = konz3 / nenner2
450 continue
c Ausgabe der Ergebnisse:
WRITE (10,430) r12,r13
WRITE (6,430) r12,r13
430 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r12=',F7.3,3X,'r13=',F8.3)
WRITE (10,435) r21,r23
WRITE (6,435) r21,r23
435 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r21=',F7.3,3X,'r23=',F8.3)
WRITE (10,437) r31,r32
WRITE (6,437) r31,r32
437 FORMAT (' Copolymerisationsparameter r31=',F7.3,3X,'r32=',F8.3,/)
WRITE (10,438)
WRITE (6,438)
438 Format ('
* M2 M3 ')
WRITE (10,440) soll1,soll2,soll3
WRITE (6,440) soll1,soll2,soll3
440 FORMAT (' Die geforderten Molenbrueche im Copolymer waren: ',
*3F8.3,/)
WRITE (10,510) konz1,konz2,konz3
WRITE (6,510) konz1,konz2,konz3
510 FORMAT (' Die errechneten Molenbrueche im Monomer sind : ',
*3F8.3,/)
WRITE (10,520) ist1,ist2,ist3
Write (6,520) ist1,ist2,ist3
520 FORMAT (' Die Molenbrueche im Copolymer sind dann : ',
*3F8.3,/)
WRITE (6,*) ' Noch einmal? Dann geben Sie bitte 1 ein. '
READ (5,*) flagge
IF (flagge.Eq.1) GOTO 523

```

c Programm Ende
CLOSE (10)
END

20 Literatur

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Third Edition II, Interscience Publishers, 153 (1989)
2. E. J. Arlman, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. (London), **A203**, 301 (1950)
3. E. J. Arlman, H. W. Melville, L. Valentine, Rec. Trav. Chim., J. Neth. Chem. Soc., **68**, 945 (1949)
4. J. H. Brandbury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. (London), **A222**, 456 (1954)
5. L. S. Luskin, R. J. Myers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, **1**, 246 (1964)
6. J. Aoyagi, K. Kitamura, I. Shinohara, J. Indian Chem., **73**, 2045 (1970)
7. L. K. Kostanski, A. E. Hamielec, Polymer, **33**, 3706 (1992)
8. W. P. Ping, W. Y. Fang, Q. Xing, H. Z. Wen, Z. Q. Ren, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, **16 (10)**, 1653 (1995)
9. G. W. Hastings, J. Chem. Soc., 1039 (1969)
10. G. Kazsas, T. Földes-Bereznich, F. Tüdös, Eur. Polym. J., **20**, 395 (1984)
11. M. Niwa, S. Iida, Y. Nakazato, Kobunshi Robunshu, **32**, 189 (1975)
12. T. Okano, J. Aoyagi, I. Shinohara, J. Chem. Soc. Japan, **161**, Seite (1976)
13. J. Lebduska, J. Snuparek, L. Pryszyrlic, Chem. Prum., **36**, 472 (1986)
14. E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills, J. Polym. Sci., **55**, 6 (1961)
15. A. V. Ryabov, Y. D. Semchikov, N. N. Sivanitskaya, Vysokomol. Soedin., **A12**, 553 (1970)
16. C. B. Chapman, L. Valentine, J. Polym. Sci., **34**, 319 (1959)
17. B. Vollmert, Angew. Makromol. Chem., **3**, 1 (1968)
18. T. R. Paxton, J. Polym. Sci., **B1**, 73 (1963)
19. I. K. Varma, S. Patnaik, Eur. Polym. J., **12**, 252 (1976)
20. J. M. Krotz, V. Mahadevan, Macromol. Chem. Phys. **198**, 1597 (1997)
21. F. Ferschel, Markovketten, **1**, Springer Verlag, Berlin (1970)
22. P. Wittmer, Vorlesungsscript Copolymerisation, Kunststofflaboratorien der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen (1990)
23. P. W. van Krevelen, Properties of Polymers, **III**, Elsevier, 189 (1990)
24. T. Kélen, F. Tüdös, J. Macromol. Sci. Chem., **19**, 1 (1975)
25. Klaus Arlt, Dissertation Essen (1997)

26. M. Macret, G. Hild, *Polymer*, **23**, 81 (1982)
27. C. W. Huang, Y. M. Sun, W. F. Hung, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **35**, 1873 (1997)
28. N. A. Lavrov, V. M. Bonderenko, A. F. Nikolaev, *Zh. Pprikl. Khim*, **57**(3), 610 (1984)
29. J. Mathew, V. Mahadevan, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **33**, 2803 (1995)
30. M. Buback, C. H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2301 (1998)
31. Schmidt et al., U.S. Patent 4,529,787, Jul. 16, 1985
32. Brand et al., U.S. Patent 4,546,160, Oct. 8, 1985
33. K. Sardelis, H. J. Michels, G. Allen, *Polymer* **25**, 1011 (1984)
34. *Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum 2.,berichtigter Nachdruck der 15., überarbeiteten Auflage, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1981)*
35. R. M. Marston, *110 Operationsverstärker-Schaltungen*, 5. Aufl., H. Heise Verlag, **9** (1989)

Lebenslauf

Arthur Hundeshagen
Badenstr. 9
46149 Oberhausen

Geburtsdatum:		06.06.67 in Oberhausen
Familienstand:		ledig
Staatsangehörigkeit:		deutsch
Schulausbildung:	1973 - 1977	Grundschule Schwarze Heide
	1977 - 1978	Hauptschule St. Michael
	1978 - 1984	Realschule Friedrich-Ebert
Ausbildung:	8.1984 - 7.1987	als Chemielaborant im Max-Planck-Institut Mülheim (Ruhr)
Beruf:	7.1987 - 8.1987	Chemielaborant Max-Planck-Institut Mülheim (Ruhr)
Schulausbildung:	8.1987 - 7.1988	Fachabitur an den Gewerblich- Technischen - Unterrichtsanstalten Mülheim (Ruhr)
Grundwehrdienst:	7.1988 - 10.1989	Wangerlandkaserne (Weitverkehrsspezialist)
Studium:	10.1989 - 2.1992	Grundstudium an der Universität GH Essen
	2.1992	Vordiplomprüfungen
	2.1992 - 10.1995	Hauptstudium
	10.1995	Diplomprüfungen
	11.1995 - 08.1996	Diplomarbeit Thema: Synthese des Triphenylmethyl[tetrakis- (pentafluorphenyl)]borates

seit 9.1996 Promotion
Thema: Simulation und Darstellung eines Copolymers aus
Styrol n-Butylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat
und Acrylsäure mit besonderen Eigenschaften
Während der Promotion Zweitstudium an der
Fernuniversität Hagen
Fachrichtung: Informatik/Elektrotechnik
Kurs "Grundlagen der Imperativen
Programmierung"

Sonstiges:

seit 10.1998 Studium der Wirtschaftswissenschaften an der
Universität GH Essen

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln durchgeführt habe.