

## **5. Radikalische Copolymerisation**

### **5.1. Aufgabe**

Styrol und Methylmethacrylat sollen bis zu kleinen Umsätzen radikalisch copolymerisiert werden. Die Analyse der Copolymerzusammensetzung wird NMR-spektroskopisch durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten werden die Copolymerisationsparameter bestimmt.

### **5.2. Literatur**

F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J.Am.Chem.Soc.*, **1944**, *66*, 1594.

M. Fineman, S.D. Ross, *J.Polym.Sci.*, **1959**, *5*, 259.

M. Hoffmann et al., *Polymeranalytik I*.

H.J. Harwood, *Angew.Chem.*, **1965**, *77*, 404.

H.J. Harwood, *Angew.Chem.*, **1965**, *77*, 1124.

H.G. Elias, *Makromoleküle*.

Vollmert, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*.

### **5.3. Theoretische Grundlagen**

Copolymerisation nennt man die gemeinsame Polymerisation von meist zwei oder mehr als zwei chemisch verschiedenen Monomeren. Das entstandene Copolymer enthält die beteiligten Monomeren als Bausteine. Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf die Copolymerisation zweier Monomere.

#### **5.3.1. Copolymerisationsgleichung**

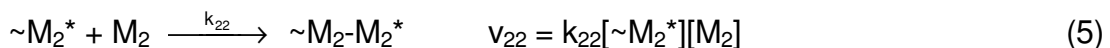
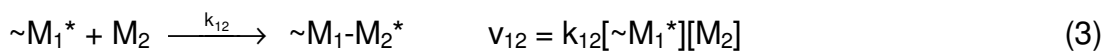
In diesem Abschnitt erfolgt die Ableitung der Copolymerisationsgleichung über eine kinetische Betrachtung. Für die Ableitung der Gleichung müssen folgende Annahmen gemacht werden:

- a) Die Polymerisation ist irreversibel, d.h. in Gl.2-5 gibt es keine Rückreaktion.
- b) Die Bruttokonzentrationen  $[M_1]$  und  $[M_2]$  sind gleich der Konzentration am Reaktionsort.
- c) Der Polymerisationsgrad ist sehr hoch, so daß der Monomerverbrauch für Start, Abbruch und Übertragung vernachlässigt werden kann.
- d) Der Einfluß des vorletzten eingebauten Monomeren („penultimate effect“) auf die Reaktivität des Polymerradikals ist vernachlässigbar.
- e) Bei der kinetischen Betrachtung gilt das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip.

Ziel der kinetischen Betrachtung der Copolymerisation ist es, eine Aussage über das molare Einbauverhältnis der Monomeren  $m_1/m_2$  im Copolymerisat zu machen. Dieses Einbauverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Abnahme der Monomeren als Funktion der Zeit:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_2]/dt} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (1)$$

Bei der Copolymerisation zweier Monomere sind zwei verschiedene Polymerradikale möglich, die beide Monomere anlagern können. Daraus resultieren vier Wachstumsreaktionen:



Die Eigenschaften des Polymerradikals werden im Wesentlichen durch das zuletzt eingebaute Monomer bestimmt (Ausnahmen siehe unten).

Die Konzentration des Monomeren  $M_1$  nimmt nach Gl.2 und Gl.4, die Konzentration des Monomeren  $M_2$  nimmt nach Gl.3 und Gl.5 ab.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = v_{11} + v_{21} = k_{11}[\sim M_1^*][M_1] + k_{21}[\sim M_2^*][M_1] \quad (6)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = v_{12} + v_{22} = k_{12}[\sim M_1^*][M_2] + k_{22}[\sim M_2^*][M_2] \quad (7)$$

Im quasistationären Zustand ist die Konzentration der Radikale konstant (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip); angewendet auf die Copolymerisation gilt:

$$\frac{d[\sim M_1^*]}{dt} = v_{21} - v_{12} = 0 \quad (8)$$

$$k_{12}[\sim M_1^*][M_2] = k_{21}[\sim M_2^*][M_1] \quad (9)$$

Mit Hilfe von Gl.9 gelingt es, die Konzentration der aktiven Spezies  $[\sim M_2^*]$  durch  $[\sim M_1^*]$  auszudrücken. Setzt man Gl.6 und Gl.7 sowie Gl.9 in Gl.1 ein und führt man die Verhältnisse

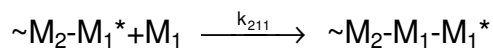
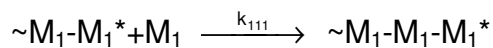
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{und} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (10)$$

ein, wobei man  $r_1$  und  $r_2$  als Copolymerisationsparameter bezeichnet, so erhält man die Copolymerisationsgleichung

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad (11)$$

### 5.3.2. Einfluß des vorletzten eingebauten Monomeren (penultimate effect)

Wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen Einfluß auf die Anlagerungsreaktion hat, muß man zwei Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden:



Man hat also insgesamt 8 Anlagerungsreaktionen zu unterscheiden. Eine Beeinflussung findet man besonders dann, wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen starken induktiven Effekt auf das anlagernde Monomere ausübt (z.B. im System Fumaronitril/Styrol).

### 5.3.3. Diskussion der $r_1, r_2$ -Wertepaare

Trägt man den Molenbruch  $m_1/(m_1+m_2)$  des in das Polymer eingebauten Monomeren  $M_1$  (Umsatz < 5%) gegen den Molenbruch  $M_1/(M_1+M_2)$  des Monomeren in der Ausgangsmischung auf, so erhält man für die aufgeführten Werte von  $r_1$  und  $r_2$  das in Abb. 1 gezeigte Diagramm:

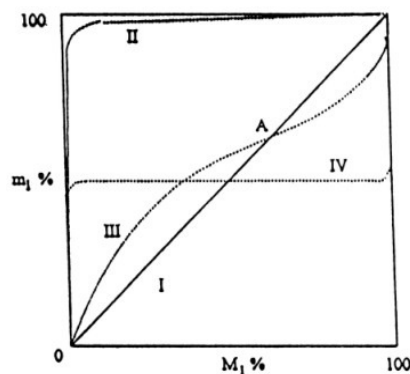


Abb. 1: Copolymerisationsdiagramm (A = azeotroper Punkt)  
Beispiele zu Abb.1:

I	Styrol p-Trimethylsilylstyrol	$r_1 = 1.0$ $r_2 = 1.0$
II	Styrol Vinylacetat	$r_1 = 55 \pm 10$ $r_2 = 0.01 \pm 0.01$
III	Styrol Methylacrylat	$r_1 = 0.75 \pm 0.03$ $r_2 = 0.18 \pm 0.02$

IV	Vinylether Maleinsäureanhydrid	$r_1 = 0.01$ $r_2 = 0.01$
----	-----------------------------------	------------------------------

*Ideale azeotrope Copolymerisation:  $r_1 = r_2 = 1$  (I)*

In diesem Fall ist  $k_{11} = k_{12}$  und  $k_{22} = k_{21}$ , das bedeutet keine Selektivität der Polymerradikale gegenüber den beiden Monomeren. Der Einbau erfolgt statistisch. Man findet die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches der Monomeren im Polymer exakt wieder.

*Ideale nicht azeotrope Copolymerisation:  $r_1 = 1/r_2$ , d.h.  $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$  (II)*

Die Polymerradikale lagern die beiden Monomeren im gleichen Verhältnis an, d.h. die Reaktivität der beiden Radikale bezüglich der beiden Monomeren ist jeweils gleich.

Beispiel Styrol - Vinylacetat:

Das Polystyrolradikal lagert die Monomeren im Verhältnis 55:1 an und das Polyvinylacetatradikal lagert die Monomeren im gleichen Verhältnis 55:1 an.

*$r_1 < 1$  und  $r_2 < 1$  (III)*

Sind beide Parameter kleiner als 1, so erfolgt mit zunehmender Annäherung an den Wert 0 eine leichtere Reaktion der Polymerradikale mit dem jeweils anderen Monomeren.

*$r_1 \approx 0$  und  $r_2 \approx 0$  (IV)*

Hier reagiert das wachsende Polymerradikal nur noch mit dem anderen Monomer. Es entsteht eine Polymerkette, in der die beiden Monomeren abwechselnd eingebaut sind. Die Polymerisation endet meist, wenn eines der beiden Monomeren verbraucht ist.

*$r_1 > 1$  und  $r_2 > 1$*

Je größer die Parameter, desto leichter reagiert das Polymerradikal mit seinem eigenen Monomeren. Bei sehr großen  $r_1$  und  $r_2$  sollte entweder Blockcopolymerisation oder nebeneinander herlaufende Homopolymerisation der beiden Monomeren auftreten. Letzteres führt zu einer Mischung von Homopolymeren (polymer blend). Dieser Fall wurde bisher nur ganz selten beobachtet.

### 5.3.4. Experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur Bestimmung der Parameter  $r_1$  und  $r_2$  polymerisiert man ein Gemisch bekannter Zusammensetzung bis zu geringem Umsatz (5 - 10%), um  $[M_1] = [M_1]_0$  und  $[M_2] = [M_2]_0$  setzen zu können. Anschließend bestimmt man die Zusammensetzung des

Copolymeren durch geeignete analytische Methoden: Elementaranalyse, UV-, NMR-, IR-Spektroskopie des Polymeren, radioaktive Markierung eines Monomeren, GC-Analyse der Restmonomeren. Zur Berechnung von  $r_1$  und  $r_2$  genügt es prinzipiell, zwei Polymerisationen mit verschiedenen Monomierzusammensetzungen auszuführen. Wegen der großen Unsicherheit der analytischen Methoden empfiehlt sich jedoch eine Auswertung mehrerer Versuche nach graphischen Methoden.

#### Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Mayo und Lewis

Durch Umformung von Gl.11 ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen  $r_1$  und  $r_2$ :

$$r_1 = r_2 \frac{m_1 [M_2]^2}{m_2 [M_1]^2} + \frac{[M_2]}{[M_1]} \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \quad (12)$$

Steigung und Ordinatenabschnitt dieser Gleichung sind bekannt. Damit läßt sich für jeden Copolymerisationsansatz eine Gerade  $r_1 = f(r_2)$  zeichnen (Abb.2). Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  - theoretisch sollten sich die Geraden für alle Copolymerisationsansätze in einem Punkt schneiden -, wird das arithmetische Mittel der Inkreismittelpunkte aller durch die Geraden gebildeten Dreiecke bestimmt. Die Streuung der Inkreismittelpunkte ermöglicht eine Aussage über die Genauigkeit der Bestimmung.

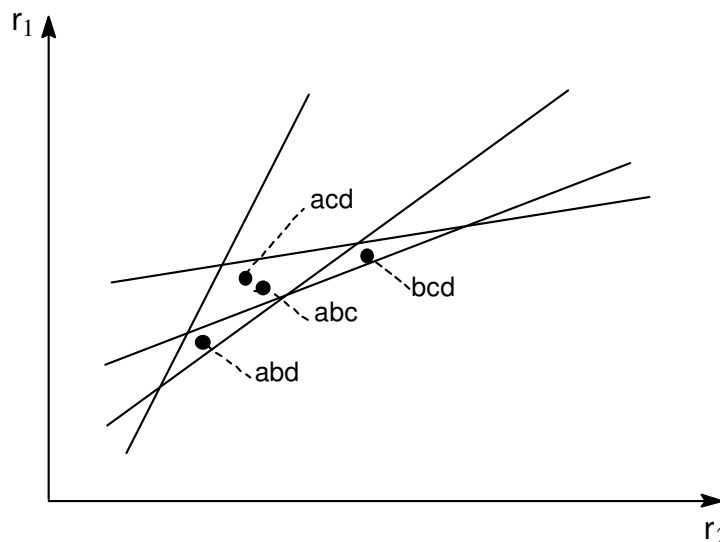


Abb. 2: Graphische Bestimmung der Parameter nach Mayo und Lewis

#### Graphische Bestimmungen der Copolymerisationsparameter nach Fineman und Ross

Nach Fineman und Ross wird Gl.11 so umgeformt, daß  $r_1$  und  $r_2$  Steigung und Ordinatenabschnitt einer Geraden sind:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = r_1 \frac{[M_1]^2 m_2}{[M_2]^2 m_1} - r_2 \quad (13)$$

Die einzelnen Copolymerisationsansätze werden durch die Punkte in der Auftragung

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \text{ gegen } \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \frac{m_2}{m_1} \text{ wiedergegeben.}$$

Die Ausgleichsgerade liefert  $r_1$  als Steigung und  $r_2$  als Ordinatenabschnitt.

### Das $\pi$ -Extensionsmodell

In neuer Zeit ist wiederholt versucht worden, Parameter auf Grund von LCAO-Berechnungen theoretisch vorherzusagen. Grundlage der Berechnungen war die Annahme, daß sich im Übergangszustand der Anlagerung des Monomeren an das Radikal ein ausgedehntes  $\pi$ -System bildet ( $\pi$ -Extension). Die Übereinstimmungen der berechneten und gemessenen Parameter war trotz unvermeidlicher Vernachlässigung erstaunlich gut.

### 5.3.5. Einfluß der Konstitution der Monomeren auf die Copolymerisationsparameter

Ein einleuchtender Weg, die Reaktivitäten von Monomeren zu korrelieren, geht von der Annahme aus, daß unter gleichen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstante  $k_{11}$  - z.B. für Styrol - für alle Copolymerisationen gleich ist. Dann ist der reziproke Wert von  $r_1$  ein direktes Maß für die relative Reaktivität von Monomeren ( $M_2$ ) gegenüber dem Styrolradikal. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von  $r_1^{-1}$ -Werten für verschiedene Monomere ( $M_2$ ):

Tab. 1: Relative Reaktivität ( $r_1^{-1}$ ) von Radikalen ( $\sim M_1^*$ ) gegenüber den Monomeren ( $M_2$ )

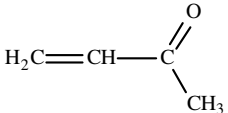
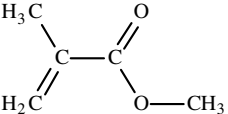
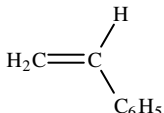
$M_2$	$\sim M_1^*$			
	St	BD	AN	MMA
2-Vinylpyridin	1,82	-	8,84	2,50
2-Chlorstyrol	1,79	0,85	-	2,00
4-Vinylpyridin	1,61	-	8,84	1,74
4-Chlorstyrol	1,35	0,69	-	2,41
Styrol	1,00	0,61	25,0	2,18
$\alpha$ -Methylstyrol	0,85	-	16,7	2,00

Für das Zustandekommen einer solchen Reihe sind folgende Effekte zu berücksichtigen:

### Resonanzstabilisierung von Monomer und Polymerradikal

Bei der Homopolymerisation findet man eine starke Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von der Resonanzstabilisierung des Monomeren und des Polymerradikals, wobei, wie Tabelle 2 zeigt, die Stabilisierungsmöglichkeit des nach der Anlagerung gebildeten Radikals einen wesentlich größeren Einfluß hat.

Tab. 2: Anlagerungsgeschwindigkeit des Polymerradikals an sein eigenes Monomer und Resonanzstabilisierungsenergie des Radikals und des Monomeren

Monomer	Rel. Anlagerungsgeschwindigkeit	Resonanzstabilisierungsenergie [kcal/mol]	
		Doppelbindung	Radikal
	23,0	1,7	4,0
	7,05	4,2	23
	1,45	4,2	24,5
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,0	6,0	25

Abnehmende Resonanzstabilisierungsenergie verursacht ein Ansteigen der Reaktivität des Radikals. Ein stabiles Radikal ist nicht reaktiv genug, mit einer Doppelbindung zu reagieren, die ein weniger stabilisiertes Radikal ergeben würde. Für die Copolymerisation bedeutet dies, daß Verbindungen bevorzugt miteinander copolymerisieren können, deren Radikalstabilitäten sich nicht zu sehr unterscheiden.

So ist z.B. das Polystyrolradikal ( $\sim M_1^*$ ) nicht reaktiv genug, um mit Vinylacetat ( $M_2$ ) zu reagieren, da dies ein weniger stabilisiertes Radikal ergeben würde. Somit wird hier bevorzugt Styrol an das Polystyrolradikal angelagert.

#### *Einfluß der Doppelbindungspolarität auf die Copolymerisationsparameter*

Gegenüber der Radikalstabilität haben polare Effekte auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Homopolymerisation einen geringen Einfluß. Bei der Copolymerisation verdienen polare Effekte eine größere Beachtung, besonders dann, wenn es sich um wenig stabilisierte Radikaltypen handelt. Nimmt man z.B. Styrol als Bezugspunkt, so sieht man, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit an das Monomere  $M_2$  umso größer wird (d.h.  $r_1$  kleiner wird), je größer die Elektronenakzeptorwirkung des Substituenten an  $M_2$  ist. Diese Tendenz besteht vornehmlich, wenn dabei Monomere gleichartig resonanzstabilisierte Radikale ergeben. Man muß also annehmen, daß das Radikal eine Polarisierung im gleichen Sinne wie das Monomere erfährt. Bei genügend großer Polaritätsdifferenz der Monomeren copolymerisieren selbst Monomere, die nicht zur Homopolymerisation neigen, z.B. Vinylether mit Styrol oder Maleinsäureanhydrid. Dieses Verhalten läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

- Es findet eine Orientierung der Monomeren im Augenblick der Anlagerung des Monomeren an das wachsende Polymerradikal so statt, daß die Aktivierungsenergie des Anlagerungsschrittes dann besonders niedrig ist, wenn Radikal und Monomer entgegengesetzt polarisiert sind.

- b) Die Monomeren werden nach Art eines charge-transfer-Komplexes vororientiert (Nachweis von charge-transfer-Banden im UV). Durch partielle Ladungsübertragung bekommt der Komplex den Charakter eines „Diradikals“. Die eigentliche Polymerisation kann man sich demnach als Polykombinationsreaktion vorstellen (z.B. Vinylether - Maleinsäureanhydrid).

### *Sterische Effekte*

Sterisch gehinderte Monomere können copolymerisieren, auch wenn sie nicht zur Homopolymerisation neigen. In Tabelle 3 sind die relativen Geschwindigkeiten der Anlagerungsreaktionen von substituierten Ethylenen an einige Radikale zusammengestellt.

Tab. 3: Relative Anlagerungsgeschwindigkeiten von sterisch gehinderten Monomeren an einige Radikale

Monomer	PAN	PVAc	PS
Vinylchlorid	1,0	1,0	1,0
Vinylidenchlorid	3,6	10	9,2
Trichlorethylen	0,05	0,45	1,0
Tetrachlorethylen	0,007	0,04	0,09

Die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung an das Polystyrolradikal von Vinylchlorid zum Vinylidenchlorid läßt sich mit zunehmender Resonanzstabilisierung erklären. Die Anlagerungsreaktion ist bei beiden Monomeren sterisch praktisch nicht gehindert. Zunehmende sterische Hinderung über das Trichlorethylen zum Tetrachlorethylen hin bedingen jetzt einen Abfall der relativen Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl das Radikal zunehmend stabilisiert wird (vgl. Abb. 3).

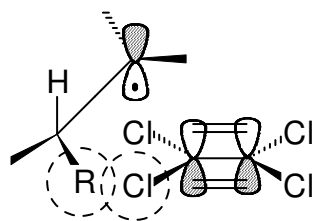


Abb. 3: Sterische Hinderung des Anlagerungsschrittes bei 1,2-substituiertem Ethylen

### *Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur und der Phasenverhältnisse*

Ein Einfluß des Lösungsmittels auf das Copolymerisationsverhalten zweier Monomere ist besonders dann zu erwarten, wenn ein Monomer eine andere Löslichkeit aufweist als das andere. Assoziationsvorgänge am Polymeren machen sich dann besonders stark bemerkbar, wenn die Polymerisation heterogen ist und die Assoziation beider Monomere verschieden groß ist. Die Assoziation am Polymeren ist stark temperaturabhängig. Gibt es keinen solchen Assoziationseffekt am Polymeren, wie z.B. beim

System Styrol/MMA, so nähern sich die Parameter mit höherer Temperatur dem Wert 1. Das bedeutet, daß die Selektivität der Polymerradikale gegenüber den Monomeren abnimmt.

### 5.3.6. Q,e - Schema nach Alfrey und Price

Die Parameter  $r_1$  und  $r_2$  sind definitionsgemäß Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen desselben Radikals mit zwei verschiedenen Monomeren. Sie erlauben also eine Aussage über die relative Reaktivität dieser Monomeren gegenüber dem betreffenden Radikal.

Die Reaktivität eines Radikals wird im Wesentlichen durch Resonanzstabilisierungs- und Polaritätseffekte bestimmt. Beide Faktoren müssen in der Aktivierungsenergie  $E$  enthalten sein. Die Geschwindigkeitskonstante, z.B. für die Reaktion (3), kann ausgedrückt werden durch:

$$k_{12} = A_{12} \exp(-E_{12}/RT) \quad (A_{12} = \text{Stoßfaktor}) \quad (14)$$

Bei konstanter Temperatur kann man  $E_{12}/RT$  in die von der Resonanz beim Polymerradikal ( $p_1$ ) und beim Monomeren ( $q_2$ ) herrührende Anteile sowie in die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungen beim Radikal ( $e_1^*$ ) und beim Monomeren ( $e_2$ ) bedingten Anteile zerlegen.

$$k_{12} = A_{12} \exp[-(p_1 + q_2 + e_1^* e_2)] \quad (15)$$

$\exp[-(p_1 + q_2)]$  kann in den Stoßfaktor mit einbezogen werden:

$$k_{12} = A_{12} \exp(-p_1) \exp(-q_2) \exp(-e_1^* e_2)$$

$$k_{12} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^* e_2) \quad (16)$$

Mit der vereinfachenden Annahme, daß  $e_1^* = e_1$ , d.h., daß Polarität von Radikal und Monomer gleich sind, erhält man:

$$k_{12} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_2) \quad (17)$$

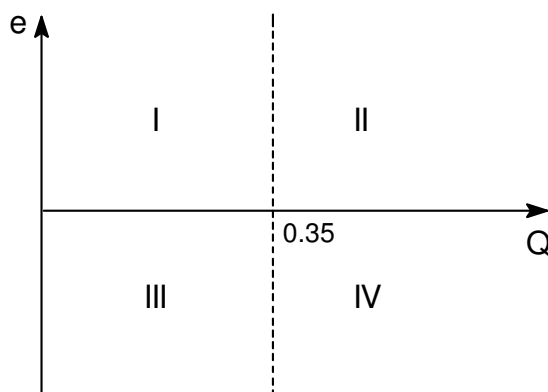
und damit für  $r_1$ , bzw.  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp[-(e_1 e_1)]}{P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (18a)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2 (e_2 - e_1)] \quad (18b)$$

Jedem Monomeren kann also ein Polaritätstherm (e-Wert), bzw. ein Resonanztherm (Q-Wert) zugeordnet werden, wenn ein Monomeres als Bezugs substanz (Styrol  $Q = 1.0$ ;  $e = -0.8$ ) genommen wird. Das Q,e-Schema gestattet, auf der Basis experimentell

ermittelter Werte die Copolymerisationsparameter unbekannter Monomerpaare abzuschätzen und die Copolymerisationsfähigkeit qualitativ zu beurteilen. Dabei kann man in dem Diagramm  $e = f(Q)$  vier Felder unterscheiden, wenn man Monomere mit  $Q > 0.35$  als gut, solche mit  $Q < 0.35$  als schlecht stabilisierbar bezeichnet.



Die Felder I und III enthalten Monomere, die schlecht resonanzstabilisierte Radikale bilden, die Felder II und IV enthalten Monomere, deren Radikale gut resonanzstabilisiert sind. Ein Monomerenpaar in den jeweiligen Feldern I und III oder II und IV zeigt die stärkste Copolymerisationstendenz. Keine bzw. geringe Copolymerisation findet zwischen Monomerenpaaren aus I und II oder III und IV statt. Zwischen I und IV oder II und III findet nur bei sehr hohen, im Vorzeichen verschiedenen e-Werten beider Monomere Copolymerisation statt.

Tab. 4: Zusammenstellung von Q,e-Werten einiger Monomere

Monomer	e	Q
N-Vinylurethan	-1,62	0,12
Isopropylvinylether	-1,31	-
Butadien	-1,05	2,39
Styrol (Bezugsmonomer)	-0,80	1,00
Vinylacetat	-0,22	0,26
Ethylen	-0,20	0,015
Vinylchlorid	+0,20	0,044
2,5-Dichlorstyrol	+0,09	1,60
Methylmethacrylat	+0,40	0,74
Vinylidenchlorid	+0,36	0,22
Acrylnitril	+1,20	0,60
Vinylidencyanid	+2,58	20,1

Grenzen des Q,e-Schemas:

Das Modell, das dem Schema zugrunde liegt, ist relativ grob. Es beinhaltet, daß die Wechselwirkung zwischen Radikal und Monomer rein elektrostatischer Art ist. Ferner wird für das Monomer und das Polymerradikal das gleiche e verwendet. Das Q,e-Schema gestattet deshalb nur eine ungefähre Aussage über die  $r_1, r_2$  - Werte der Monomerpaare. Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, neue Modelle zu entwickeln, sie haben sich aber bisher nicht durchsetzen können.

## 5.4. Versuchsbeschreibung

### 5.4.1. Chemikalien

	MG
MMA: 40 ml	100.11
Styrol: 40 ml	104.15
AIBN	164.21
Methanol	
Chloroform	
Aceton	

### 5.4.2. Geräte

Kolben, Trichter, Glasstab, Spatel, Uhrglasschalen, Bechergläser, Petrischalen  
Wasserbad  
NMR-Röhrchen

### 5.4.3. Durchführung

#### *Polymerisation*

In zwei Kolben werden jeweils 40 ml der Monomeren **genau** eingewogen und pro Kolben, entsprechend der Einwaage des Monomeren, 0.5 Mol% AIBN zugesetzt. In 5 Kölbchen werden damit folgende Mischungsverhältnisse hergestellt:

Tab. 5: Mischungsverhältnisse der beiden Monomeren

	Styrol [ml]	MMA [ml]
Kolben 1	2	10
Kolben 2	4	8
Kolben 3	6	6
Kolben 4	8	4
Kolben 5	10	2

Wichtig ist dabei die **genaue** Kenntnis der Mischungsverhältnisse (Wiegen und Eintrag in das Formblatt zur Auswertung des Versuchs!)

Die Kolben werden dann bis zum Schliffansatz in das auf 50°C thermostatisierte Wasserbad eingesetzt (Zeit notieren!).

Nach 1 h Polymerisationsdauer (entsprechend einem ungefähren Umsatz von 5-10 %) werden die Kolben aus dem Bad genommen und die Polymere durch Eintropfen in 150 - 200 ml Methanol gefällt. Die ausgefallenen Niederschläge werden abfiltriert, mit Methanol **sorgfältig gewaschen**. Nach dem Abdampfen des Methanols im Abzug werden die Proben (mitsamt Filterpapier) im Vakuum bei 40°C über Nacht getrocknet.

*Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie*

Zur Bestimmung der Comonomeranteile im Copolymer werden von den Copolymeren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ). Die beiden Monomere besitzen Resonanzsignale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Charakteristisch für Styrol sind die Resonanzsignale für die H-Atome am Phenylring, während das Signal der Methoxygruppe für das MMA charakteristisch ist. Bei der Aufnahme der Spektren werden die Signale integriert. Dabei sind die Integrale direkt proportional zur Anzahl der H-Atome. Aus dem Verhältnis der Integralstufen läßt sich somit das Monomerverhältnis im Copolymer berechnen.

## Prinzipielles zur Anfertigung des Protokolls

1. Im Protokoll sollten keine theoretischen Grundlagen niedergeschrieben werden. Bei Bedarf zum besseren Verständnis der Theorie sollte jeder persönlich Selbststudium betreiben.
2. Im Protokoll müssen die angehängten Fragen (unter Punkt 5.4.5.) beantwortet werden. Kurze prägnante Antworten, möglicherweise auch Stichpunkte, **reichen völlig aus**.
3. Eine **kurze** (4–5 Sätze) Beschreibung der Durchführung des Versuches muss im Protokoll wiedergegeben werden.
4. Die Auswertung erfolgt nach Mayo und Lewis sowie nach Fineman und Ross (unter Punkt 5.4.4). Das angehängte **Formblatt** zur Auswertung des Versuchs „Copolymerisation“ muss **komplett und leserlich** ausgefüllt sein. Bitte verzichten Sie auf eine zusätzliche Tabelle mit den Wäge- und Messwerten, da das **Formblatt ausreichend** ist. Zusätzlich müssen die **NMR-Spektren mit ans Protokoll angeheftet werden**. Außerdem müssen die im **Formblatt eingetragenen Integralhöhen der NMR-Spektren nachvollziehbar sein**.

## Musteraufbau des Protokolls

1. Deckblatt
2. Aufgabenstellung (**kurz**)
3. Beantwortung der Fragen
4. Beschreibung der Durchführung des Versuches
5. Auswertung nach Mayo und Lewis und Fineman und Ross
6. Auswertung Q,e-Schema
7. allgemeine Fehlerbetrachtung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse
8. **Anhang:** Formblatt, NMR-Spektren, Q,e-Schema, Copolymerisationsdiagramm, Abbildung – Mayo und Lewis **und** Fineman und Ross

#### 5.4.4. Auswertung des Versuchs

- a) Aus den durch NMR-Spektroskopie erhaltenen  $m_1/m_2$  - Werten der verschiedenen Copolymere werden die  $r_1$  und  $r_2$  - Werte der beiden Monomere durch Einsetzen in Gl.12 nach Mayo - Lewis und durch Einsetzen in Gl.13 nach Fineman - Ross bestimmt (**Fehlerbetrachtung! – mathematisch und allgemein**).
- b) Mit den erhaltenen  $m_1/m_2$  - Werten wird das Copolymerisationsdiagramm erstellt (vgl.Abb.1).
- c) Aus den experimentell erhaltenen  $r_1, r_2$  – Werten werden die Q,e-Wertepaare für MMA berechnet (**Vergleich mit MMA-Werten aus Tab. 4**) und in ein Q,e-Diagramm eingetragen, in dem die Lage einiger weiterer Monomere (Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Butadien u.a.) gekennzeichnet ist (vgl. „Polymerhandbook“).

#### 5.4.5. Fragen

- 1.) Was bezeichnet man als eine „ideale“ Copolymerisation und wie sieht das Copolymerisationsdiagramm aus?
- 2.) Welche Konsequenzen haben die folgenden r-Parameter für den strukturellen Aufbau der Copolymeren?
 

a)	$r_1 = 1.00$	$r_2 > 1.00$
b)	$r_1 = 1.00$	$r_2 < 1.00$
c)	$r_1 \rightarrow 0$	$r_2 \rightarrow 0$
d)	$r_1 \rightarrow \infty$	$r_2 \rightarrow \infty$
- 3.) Bestehen strukturelle Unterschiede zwischen den Polymeren aus radikalisch bzw. anionisch initiierten Copolymerisationen (bei gleichen Werten  $r_1$  und  $r_2$ )?
- 4.) Wie sieht das Copolymerisationsdiagramm für  $r_1 > 1$  und  $r_2 > 1$  aus?
- 5.) Warum erhält man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methoxygruppe im Copolymer, im Gegensatz zum MMA-Monomer, nicht nur ein Signal?

### Formblatt zur Auswertung des Versuchs „Copolymerisation“

Monomer	Einwaage		Einwaage AIBN (0.5 Mol%)	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Styrol				
MMA				

#### Mischungsverhältnisse der Monomeren

Probe	Einwaagen		Stoffmengen		M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>
	Styrol [g]	MMA [g]	n(St) = M <sub>1</sub> [mol]	n(MMA) = M <sub>2</sub> [mol]	
1					
2					
3					
4					
5					

Unterschrift des Betreuers \_\_\_\_\_

#### Mischungsverhältnisse der Monomeren im Copolymer (**NMR-Auswertung**)

Probe	Integralhöhe		m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>
	Styrol	MMA	
1			
2			
3			
4			
5			