

## Radikalische Copolymerisation

### Aufgabenstellung

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.

### Literatur

F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594.  
 M. Fineman, S.D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, 5, 259.  
 M. Hoffmann et al., *Polymeranalytik I*, Stuttgart **1977**.  
 H.J. Harwood, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 404.  
 H.J. Harwood, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1124.  
 H.G. Elias, *Makromoleküle*, Basel **1975**.  
 Vollmert, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Karlsruhe **1982**.

### Theoretische Grundlagen

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

### Copolymerisationsgleichung

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

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

Ziel der kinetischen Betrachtung der Copolymerisation ist es, eine Aussage über das molare Einbauverhältnis der Monomeren  $m_1/m_2$  im Copolymerisat zu erhalten. 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 Monomerer sind zwei verschiedene Polymerradikale möglich, die jeweils wieder 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 (Bodenstein'sches 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

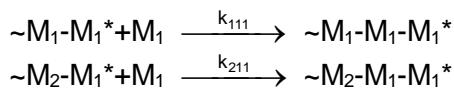
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{und} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (10)$$

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

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

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

Wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen Einfluss auf die Anlagerungsreaktion hat, so müssen zwei Geschwindigkeitskonstanten unterschieden werden:



Insgesamt gibt es demzufolge 8 verschiedene Anlagerungsreaktionen. Eine Beeinflussung findet besonders dann statt, wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen starken induktiven Effekt auf das anlagernde Monomere ausübt (z.B. im System Fumaronitril/Styrol).

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

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

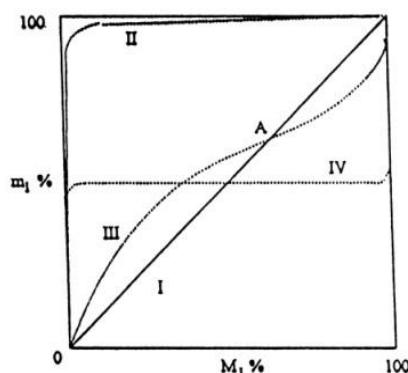


Abb. 1: Copolymerisationsdiagramm (A = azeotroper Punkt)

Beispiele zu Abb.1:

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

*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 von 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)**

In diesem Fall 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.

**Experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter**

Zur Bestimmung der Parameter  $r_1$  und  $r_2$  wird ein Gemisch bekannter Zusammensetzung bis zu geringem Umsatz (5 - 10%) polymerisiert, womit gilt:  $[M_1] = [M_1]_0$  und  $[M_2] = [M_2]_0$ . Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen: Entweder über die Bestimmung der jeweiligen Monomerverbräuche, eventuell direkt aus der Reaktionsmischung mittels GC-Analyse der Restmonomeren, oder durch Analyse des (isolierten) Copolymers. Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers können – je nach Struktur der Monomere – verschiedene analytische Methoden eingesetzt werden: Elementaranalyse, UV-, NMR-, IR-Spektroskopie des Polymeren oder radioaktive Markierung eines Monomeren. Zur Berechnung von  $r_1$  und  $r_2$  genügt es prinzipiell, zwei Polymerisationen mit verschiedenen Monomerzusammensetzungen 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  $r_2$ :

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

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.

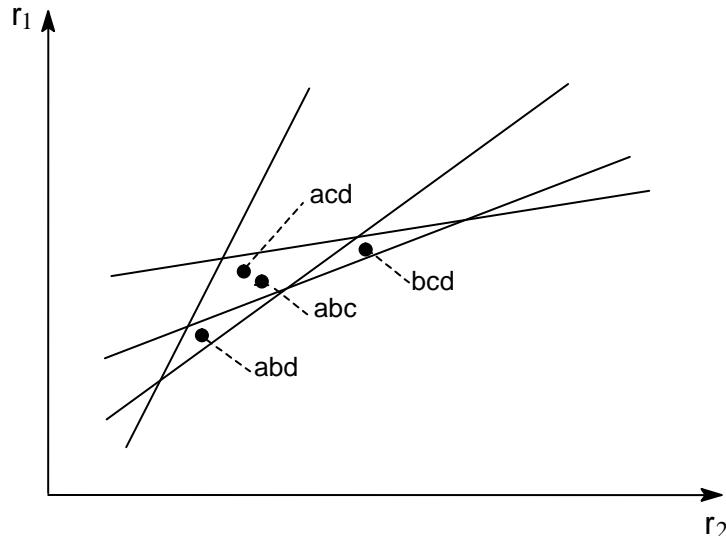


Abb. 2: Graphische Bestimmung der Parameter nach Mayo und Lewis

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

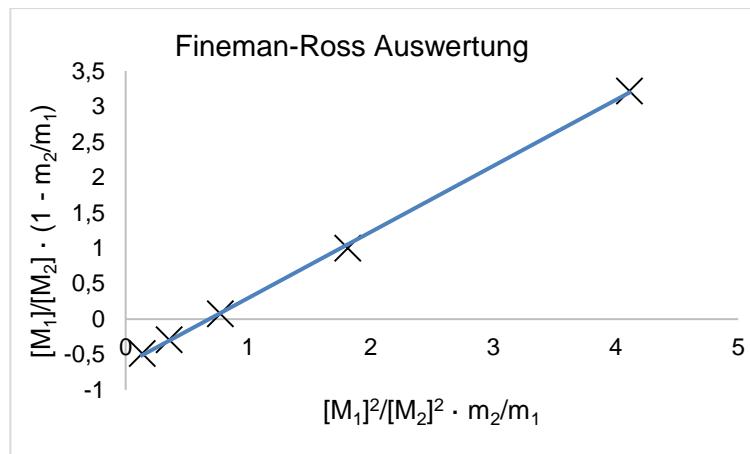
Nach Fineman und Ross wird Gl.11 so umgeformt, dass  $r_1$  und  $r_2$  Steigung und Ordinatenabschnitt einer Geraden sind:

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

Die einzelnen Copolymerisationsansätze werden durch die Punkte in der Auftragung

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

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



### Das $\pi$ -Extensionsmodell

In neuer Zeit ist wiederholt versucht worden die 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 Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Parametern war trotz unvermeidlicher Vereinfachungen dabei erstaunlich gut.

### 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 ( $M_2$ )  
St = Styrol; BD = Butadien; AN = Acrylnitril; MMA = Methylmethacrylat

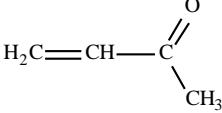
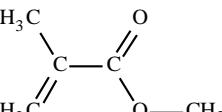
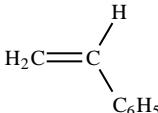
$M_2$	$\sim M_1^*$			
	St	BD	AN	MMA
2-Vinylpyridin	1,82	-	8,84	2,50
2-Chlorstyrol	1,79	0,85	-	2,00
4-Vinylpyridin	1,61	-	8,84	1,74
4-Chlorstyrol	1,35	0,69	-	2,41
Styrol	1,00	0,61	25,0	2,18
$\alpha$ -Methylstyrol	0,85	-	16,7	2,00

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

### Resonanzstabilisierung von Monomer und Polymerradikal

Bei der Homopolymerisation wird eine starke Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von der Resonanzstabilisierung des Monomeren und des Polymerradikals gefunden, 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. Anlagerungs- geschwindigkeit	Resonanzstabilisierungsenergie [kcal/mol]	
		Doppelbindung	Radikal
	23,0	1,7	4,0
	7,05	4,2	23
	1,45	4,2	24,5
CH <sub>2</sub> =CH—CH=CH <sub>2</sub>	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. Es kann also angenommen werden, 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 Polymerradikale (**PolyAcrylNitril**-, **PolyVinylAcetat**- und **PolyStyrol**-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).

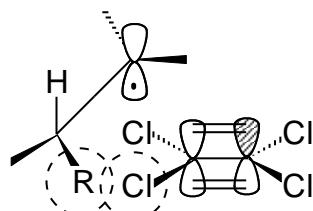


Abb. 3: Sterische Hinderung des Anlagerungsschrittes bei 1,2-substituiertem Ethylen

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

Ein Einfluss des Lösungsmittels auf das Copolymerisationsverhalten zweier Monomerer 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 Monomerer 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.

### 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:

$$\begin{aligned} k_{12} &= A_{12} \exp(-p_1) \exp(-q_2) \exp(-e_1^* e_2) \\ k_{12} &= P_1 Q_1 \exp(-e_1^* e_2) \end{aligned} \quad (16)$$

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

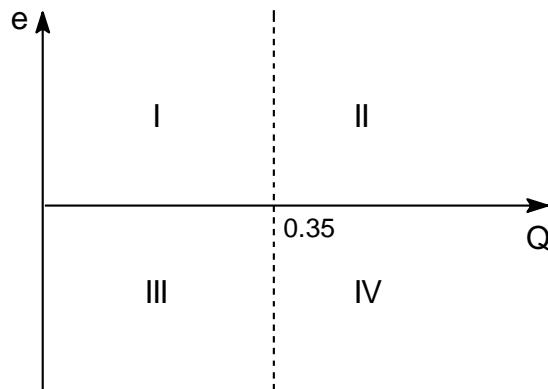
$$k_{12} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_2) \quad (17)$$

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 Bezugssubstanz (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 Monomerer Copolymerisation statt.

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

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.

## Versuchsbeschreibung

### Chemikalien

	MG [g/mol]
MMA: 40 mL	100.11
Styrol: 40 mL	104.15
AIBN	164.21
Methanol	
Chloroform	
Aceton	

### Geräte

Kolben und Reagenzgläser mit Stopfen, Magnetrührer, Trichter, Glasstab, Spatel, Uhrgläser, Bechergläser, Petrischalen, Wasserbad, NMR-Röhrchen

### 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 Reagenzgläser (oder 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 ein auf 50°C thermostatisiertes 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 und anschließend getrocknet.

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

Zur Bestimmung der Comonomeranteile im Copolymer werden von den getrockneten Copolymeren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (20 mg Polymer + 0.4 mL  $\text{CDCl}_3$  pro NMR-Röhrchen). 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. Die Höhe der Integrale ist dabei direkt proportional zur Anzahl der H-Atome. Aus dem Verhältnis der Integralstufen lässt sich somit das Monomererverhältnis im Copolymer berechnen.

## **Vorbereitung zum Versuch**

Hinweis: Lesen Sie sich die Anleitung aufmerksam durch. Im Testat werden sowohl die theoretischen Grundlagen der Copolymerisation als auch Details der Versuchsdurchführung besprochen. Die Versuchsdurchführung soll dabei nicht auswendig gelernt werden, aber es muss klar sein, auf was jeweils zu achten ist (und warum!). Ausgewählte Stichworte: Arten von Copolymeren, Copolymerisationsgleichung - Bedingungen zur Herleitung, Bestimmung der Copolymerisationsparameter, Q-e-Schema, Monomerreaktivität, radikalische Polymerisation...

Die Vorbereitungsaufgaben sind **nicht** Teil des Protokolls!

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?

$r_1 = 1.00$	$r_2 > 1.00$
$r_1 = 1.00$	$r_2 < 1.00$
$r_1 \rightarrow 0$	$r_2 \rightarrow 0$
$r_1 \rightarrow \infty$	$r_2 \rightarrow \infty$
3. Bestehen strukturelle Unterschiede zwischen den Polymeren aus radikalisch bzw. anionisch initiierten Copolymerisationen? Ändern sich die Copolymerisationsparameter  $r_1$  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?

## Musteraufbau des Protokolls

1. Versuch, Datum der Durchführung, Gruppe
2. Aufgabenstellung (**kurz**)
3. Versuchsdurchführung
4. Auswertung der NMR-Spektren und Bestimmung der Copolymerisationsparameter mit der Methode nach Fineman und Ross
5. Auswertung Q,e-Schema
6. Diskussion der Ergebnisse und allgemeine Fehlerbetrachtung
7. **Anhang:** Formblatt, NMR-Spektren, Diagramme: Auftragung Fineman und Ross, Copolymerisationsdiagramm und Q,e-Schema

### Hinweise zur Auswertung des Versuchs

Achten Sie auf die sinnvolle Angabe von Zahlen (Dezimalstellen) und Einheiten! Die Ausführungen/Erklärungen im Protokoll müssen nachvollziehbar sein, dies gilt auch für Rechnungen!

#### **Zu Punkt 3:**

Tatsächliche (!) Durchführung inklusive wichtiger Beobachtungen bzw. Auffälligkeiten.

#### **Zu Punkt 4:**

**a)** Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden als elektronischer Ausdruck (PDF-Dokument) vollständig prozessiert bereitgestellt, wobei die Signale im Spektrum bereits integriert sind.

Die in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Copolymeren gefundenen Signale werden vollständig (= alle Signale!) den entsprechenden verursachenden Struktureinheiten zugeordnet. Es reicht aus dies an einem Spektrum zu zeigen. (Vorschlag / Hinweis: Dafür ein Spektrum einer Probe aussuchen, welches alle vorkommenden Signale abdeckt. Die Zuordnung kann direkt per Hand oder elektronisch in das Spektrum eingezeichnet werden. Überlegen Sie bitte genau, ob und auf welcher Grundlage Sie die Signale eindeutig (!) zuordnen können! Welche Rückschlüsse können Sie mit Hilfe der Linienbreite der Signale ziehen? Ist es sinnvoll Signalbereiche zusammenzufassen?)

Darauf aufbauend wird der Rechenweg zur Ermittlung der Copolymerzusammensetzung ausgehend vom NMR-Spektrum am Beispiel von Probe 1 nachvollziehbar (!) gezeigt. (Hinweis: Es gibt prinzipiell mehrere Möglichkeiten die Zusammensetzung zu berechnen.) Erstellen Sie eine Tabelle mit den entsprechenden Werten aller Proben (Integrale / Stoffmengen / Verhältnisse / Molbrüche etc.), Vorschlag siehe Formblatt. Aus den NMR-spektroskopisch ermittelten Werten der Polymerzusammensetzung ( $m_1/m_2$ ) werden die  $r_1$  und  $r_2$  - Werte der beiden Monomere durch Einsetzen in Gl.13 nach Fineman - Ross bestimmt (Wertetabelle!). Das entsprechende Diagramm ist abzubilden (inklusive Gleichung und Bestimmtheitsmaß).

**b)** Mit Hilfe der experimentellen Copolymerisationsparameter ist der Verlauf des Copolymerisationsdiagramms zu berechnen (Wie?) und abzubilden, bitte auf genügende Anzahl an Werten (Stützstellen) achten. In das Diagramm ebenfalls eingetragen werden die fünf experimentell bestimmten Wertepaare, die zusätzlich in einer Tabelle dargestellt werden (falls nicht bereits geschehen).

#### **Zu Punkt 5:**

Aus den experimentell erhaltenen  $r_1, r_2$  - Werten werden das (experimentelle) Q,e-Wertepaar für MMA berechnet und in ein Q,e-Diagramm eingetragen, zusammen mit dem Literaturwert.

#### **Zu Punkt 6:**

Die Diskussion soll u.a. den Vergleich der experimentell bestimmten Parameter ( $r_1, r_2, Q\text{-}e$ -Werte) mit den Literaturwerten umfassen. Sind die ermittelten Werte plausibel und mit der Monomerstruktur vereinbar? Differenzieren Sie dabei bezüglich des jeweiligen Monomers! Gehen Sie auf mögliche, konkrete Fehlerquellen des Versuches ein und priorisieren Sie diese! (Bedenken Sie in diesem Zusammenhang sowohl die Durchführung als auch die verwendeten Gleichungen. Was besagt das Bestimmtheitsmaß, Punkt 4?) Die Diskussion ist der wichtigste Teil des Protokolls!

## Formblatt zur Auswertung des Versuchs „Copolymerisation“

Gruppe: ...../ SS 2021

Monomer	Einwaage		Einwaage AIBN (0.5 Mol%)	
	[g]	[mol]	[mol]	[g]
<b>Styrol (40 mL)</b>				theo: prakt.:
<b>MMA (40 mL)</b>				theo: prakt.:

Mischungsverhältnisse der Monomeren

Probe	Einwaagen		Stoffmengen		$M_1/M_2$
	Styrol [g]	MMA [g]	$n(St) = M_1$ [mol]	$n(MMA) = M_2$ [mol]	
1					
2					
3					
4					
5					

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

Vorschlag einer Tabelle zur NMR-Auswertung

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

Probe	Integral Styrol	Stoffmenge Styrol ( $m_1$ )	Integral MMA	Stoffmenge MMA ( $m_2$ )	$m_1/m_2$
1					
2					
3					
4					
5					