

Protokoll – Praktikum Makromolekulare Chemie

Radikalische Copolymerisation

Aufgabenstellung:

1. Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 für die radikalische Copolymerisation von Styrol (A) und Methylmethacrylat (B).
2. Diskussion des Polymerisationsdiagramms

Grundlagen:

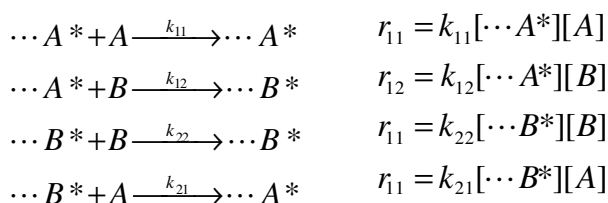
Copolymere sind nach IUPAC Polymere, die sich von mehr als einer Spezies von Monomeren ableiten. Sie besitzen somit mehr als eine Monomerart im Aufbau der Kette. Die Copolymerisation ist folglich die Reaktion, die zu solchen Polymeren führt. Der Begriff umfasst Polymere mit mehr als einer Monomerart, d.h. mit zwei (auch Bipolymere genannt), drei (Terpolymere) oder mehr Monomerarten.

Aufgrund der Anordnung von Monomerblöcken unterscheidet man die Copolymere nach:

- statistische Copolymere: -AABABBAABAAABBA-
- alternierende Copolymere: -ABABABABABABABA-
- Block- und Segmentcopolymere: $-A_n-B_m-$ (m, n größer 10)
- Pfropfcopolymere: -AAAAAAAAAAAAAAAAA-
 B B
 B B
 B B

Copolymere können mit den meisten bekannten Reaktionsmechanismen hergestellt werden. Einige Reaktionsarten eignen sich jedoch besser als andere, um bestimmte Copolymere zu erhalten. Radikalisch können vor allem statistische und alternierende Copolymere erhalten werden, die anionische Polymerisation eignet sich besonders gut zur Darstellung von Blockcopolymeren.

Eine Eigenheit der Copolymerisation ist, dass die Polymerzusammensetzung nicht der der Ausgangsmonomermischung entspricht, da z.B. beim Einsatz von 2 Monomeren vier verschiedene Wachstumsschritte zu Grunde liegen.



Die Monomere können dabei einerseits mit sich selbst und andererseits untereinander reagieren. Der Einbau des Monomers in das Polymer erfolgt in dem Maße, wie es aus der Monomermischung wegreaktiert. Die Affinität des entsprechenden Monomers zum Polymerradikal ergibt dabei den bevorzugten Einbau in die Struktur. Bei abnehmender Monomerkonzentration wird das Monomer mit der geringeren Affinität eingebaut. Der Extremfall ist dabei die Zweiblock Variante eines Copolymeren (AAAA...-...BBBB)

Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten lässt sich die allgemeine Copolymerisationsgleichung aufstellen. Die Konzentration der Monomere M1 und M2 ändert sich infolge der Wachstumsreaktionen:

$$\frac{-\frac{d[A]}{dt}}{-\frac{d[B]}{dt}} = \frac{r_{11} + r_{21}}{r_{22} + r_{12}} = \frac{k_{11}[\cdots A^*][A] + k_{21}[\cdots B^*][A]}{k_{22}[\cdots B^*][B] + k_{12}[\cdots A^*][B]}$$

Da die Kettenlänge als groß angenommen wird, kann der Verbrauch der Monomere bei Start-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen gegenüber dem während der Wachstumsreaktionen vernachlässigt werden. Die Lebensdauer der aktiven Polymere ist kurz im Vergleich zur Gesamtdauer der Reaktion, so dass für die Konzentration der aktiven Zentren ein quasistationärer Zustand angenommen werden kann (Bodenstein'sches Quasistationaritätsprinzip). Angewendet auf die Copolymerisation gilt:

$$-\frac{d[\cdots A^*]}{dt} = r_{21} - r_{12} \approx 0$$

$$k_{12}[\cdots A^*][B] = k_{21}[\cdots B^*][A]$$

Mit Hilfe dieser Überlegung gelingt es, die Konzentration der aktiven Spezies $[\sim B^*]$ durch $[\sim A^*]$ auszudrücken. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerung der einzelnen an der Copolymerisation beteiligten Monomere an die aktive Polymerkette bezeichnet man als Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 .

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Die Copolymerisationsparameter sind wichtig zur Abschätzung der Zusammensetzung des Copolymeren, die für ein gegebenes Monomerpaaar zu erwarten ist.

- $r_1 = 0$: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Homopolymerisation ist gleich null; das aktive Kettenende lagert nur das jeweils andere Monomer an. Es entsteht ein streng alternierendes Copolymer.
- $r_1 < 1$: Das jeweils andere Monomer wird bevorzugt addiert, aber nicht streng alternierend.
- $r_1 = 1$: Beide Monomere werden bei $[A] = [B]$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit angelagert. Es entsteht ein statistisches Copolymer.
- $r_1 > 1$: Das eigene Monomer wird bevorzugt eingebaut (Blockcopolymer).
- $r_1 = \infty$: Hier findet nur Homopolymerisation und keine Copolymerisation statt.

$$\rightarrow \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[a]}{[b]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]} \quad \begin{array}{l} [A], [B] = \text{Monomerkonzentrationen} \\ [a], [b] = \text{Konzentration der Polymerbestandteile} \end{array}$$

Bei Kenntnis der molaren Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ der Monomermischung, sowie der Copolymerisationsparameter lässt sich die zu erwartende Copolymerzusammensetzung $[a]$ und $[b]$ bestimmen.

Eine Methode zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter ist das Verfahren nach *Fineman* und *Ross*.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[a]}{[b]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}$$

$$\frac{[a]}{[b]} \cdot [B]^2 r_2 + \frac{[a]}{[b]} [A][B] = r_1 [A]^2 + [A][B]$$

$$\frac{[a]}{[b]} \cdot \frac{[B]}{[A]} r_2 + \frac{[a]}{[b]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1 \quad \frac{[a]}{[b]} = f; \quad \frac{[A]}{[B]} = F$$

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

$$F \cdot (f - 1) = r_1 \cdot F^2 - f \cdot r_2$$

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

Die Copolymerisationsgleichung lässt sich somit in einen linearen Zusammenhang umformen. Durch Auftragung von y über x kann man r_1 aus dem Anstieg und r_2 aus dem Ordinatenabschnitt bestimmen.

Andere Verfahren zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter gehen zurück auf:

$$\text{Mayo-Lewis: } r_2 = \frac{[A]}{[B]} \left(\frac{[a]}{[b]} \left(1 + \frac{[A]}{[B]} r_1 \right) - 1 \right), \text{ oder}$$

$$\text{Kelen-Tüdös: } \frac{f}{\alpha + F} = -\frac{r_2}{\alpha} + \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{F}{\alpha + F} \right) \quad \alpha = \text{Hilfsvariable}$$

Durchführung:

In 5 Reagenzgläser werden jeweils 0,03 g AIBN und die in folgender Tabelle dargestellten Mengen an Monomeren auf drei Dezimalstellen genau eingewogen. Die Gesamtmenge der Monomermischung liegt bei ca. 3 g.

| Probe | Reaktionszeit [min] | Einwaagen [g] | | Konzentrationen [10^{-2} mol] | | Verhältnis $\frac{[A]}{[B]} = F$ |
|-------|---------------------|---------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|
| | | [S] | [S] | [S] | [MMA] | |
| 1 | 140 | 2,820 | 2,708 | 2,708 | 0,329 | 8,23 |
| 2 | 120 | 2,525 | 2,424 | 2,424 | 0,617 | 3,93 |
| 3 | 100 | 2,203 | 2,115 | 2,115 | 0,898 | 2,36 |
| 4 | 80 | 1,600 | 1,536 | 1,536 | 1,507 | 1,02 |
| 5 | 60 | 0,324 | 0,311 | 0,311 | 2,694 | 0,18 |

Die Reagenzgläser werden jeweils für 15 min mit Argon gespült, um enthaltene reaktionsfähige Gase (z.B. Sauerstoff) zu vertreiben. Die Proben werden für die entsprechenden Reaktionszeiten (siehe Tabelle) im Wasserbad bei 60 °C polymerisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit löst man den Inhalt der Reagenzgläser in Chloroform (ca. 10 mL CHCl_3 je Glas). Das Polymer wird durch eintropfen in 100 mL Methanol gefällt. Man saugt das Produkt ab, löst wieder in 10 mL CHCl_3 und fällt erneut in 100 mL Methanol. Nach dem Absaugen trocknet man das Copolymer im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz.

Für die Auswertung nach *Fineman-Ross* ist es notwendig das Verhältnis $[a]/[b]$ zu kennen, dazu wird mittels UV-Spektroskopie die Styrolkonzentration über die Auswertung der Extinktion der Bande bei 261 nm ermittelt. Die Werte für die Unbekannten ergeben sich durch Kalibrierung mittels Homopolystyrolstandards. Kennt man den Anteil an Styrol im Polymer, kann der Anteil an MMA berechnet werden. Die Einwaagen sollten ca. 10 mg Polymerprobe auf 10 mL Chloroform ergeben, um gute Extinktionen zu erhalten. Die Polymerproben sollten 2 Stunden vor Messbeginn ruhen.

Ergebnisse/Auswertung:

Bestimmung der Ausbeute:

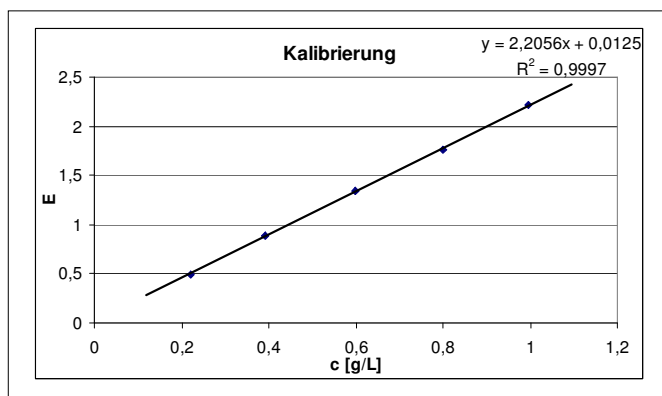
| Probe | Einwaage [g] | Umsatz | |
|-------|-----------------|--------|------|
| | | [g] | [%] |
| 1 | 3,150 | 0,408 | 13,0 |
| 2 | 3,143 | 0,318 | 10,1 |
| 3 | 3,102 | 0,266 | 8,6 |
| 4 | 3,108 | 0,322 | 10,4 |
| 5 | 3,021 | 0,277 | 9,2 |

Die Umsätze liegen zum Teil über dem Gültigkeitsbereich, bzw. sehr nahe dem Maximalwert, um eine Auswertung nach der Methode von *Fineman* und *Ross* durchführen zu können.

Bestimmung der Copolymerisationsparameter:

1. Kalibrierung mit Homopolystyrolstandards:

| Standard | Einwaage [mg] | Konzentration [g/L] | Extinktion |
|----------|------------------|------------------------|------------|
| 1 | 5,5 | 0,220 | 0,495 |
| 2 | 9,8 | 0,392 | 0,882 |
| 3 | 15,0 | 0,600 | 1,345 |
| 4 | 20,0 | 0,800 | 1,756 |
| 5 | 24,9 | 0,996 | 2,219 |



Die Regression der Kalibrierung ist mit 99,97 % sehr gut. Die lineare Funktion hat die Form $y = 2,2056x + 0,0125$.

2. Styrolanteil im Copolymerisat

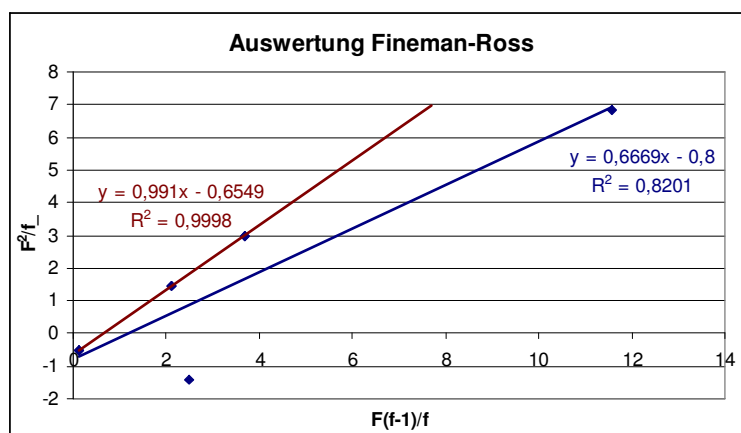
Aus der Kalibrierung kann man die Anteile an Styrol wie folgt berechnen:

$$c_{St} = \frac{E_{St} - 0,0125}{2,2056}$$

| Probe | Einwaage [mg] | Extinktion | Konzentration Styrol [g/L] | Konzentration MMA [g/L] | Verhältnis $\frac{[a]}{[b]} = f$ |
|-------|---------------|------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1 | 10,0 | 1,897 | 0,854 | 0,146 | 5,85 |
| 2 | 10,0 | 1,792 | 0,807 | 0,193 | 4,18 |
| 3 | 10,0 | 1,611 | 0,725 | 0,275 | 2,64 |
| 4 | 10,0 | 0,670 | 0,298 | 0,702 | 0,42 |
| 5 | 10,0 | 0,457 | 0,202 | 0,798 | 0,25 |

Aus dem ermittelten Anteil an Styrol im Polymer durch UV-Spektroskopie kann die Konzentration an Methylmethacrylat ermittelt werden, woraus wiederum das Verhältnis der Monomerbestandteile im Polymer $f = [a]/[b]$ ermittelt werden kann.

3. Auswertung nach Fineman-Ross



| $F(f-1)/f$ | F^2/f |
|------------|---------|
| 6,82 | 11,58 |
| 2,99 | 3,69 |
| 1,47 | 2,11 |
| -1,41 | 2,48 |
| -0,54 | 0,13 |

Die Auswertung nach Fineman und Ross wird wie oben beschrieben durchgeführt. Nach dem Eingeben der Werte in das Diagramm erhält man die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 . Es ergeben sich somit die Copolymerisationsparameter r_1 von 0,67 und r_2 von 0,80 (siehe blaue Gerade). Da beide $r_i < 1$ sind, wird jeweils das andere Monomer bevorzugt addiert, jedoch nicht streng alternierend. Da Wert 1 und 4 starke Abweichungen von den Werten der Proben 2, 3 und 5 zeigen, wurden die abweichenden Werte in der roten Gerade herausgelassen und es ergeben sich somit die Copolymerisationsparameter $r_1 = 0,99$ und $r_2 = 0,65$. Auch hier sind beide Parameter kleiner als 1, es ergeben sich somit die gleichen Schlussfolgerungen, wie in dem Fall, wo alle Punkte berücksichtigt werden. Im Idealfall sollte bei der radikalischen Polymerisation ein statistisches Copolymer entstehen, mit $r_1 \approx r_2$.

Fehlerquellen dieser Reaktion, die unter anderem zu Ausbeuteverlusten führen können sind auf Rückstände bei der Nachbehandlung des Produktes zurückzuführen. Dazu zählen sowohl das Ausfällen des Produktes in Methanol, die Umkristallisation, als auch das Absaugen mit Hilfe von Fritten.

Weiterhin ist festzustellen, dass einige Umsätze der Proben nahe dem Grenzwert von 10% sind und ein Wert diesen sogar überschreitet. Die Gültigkeit der Fineman-Ross-Methode ist allerdings nur bis zu einem Maximalwert von 10 gegeben. Die könnte eine Erklärung sein, warum die Abtragung eine Gerade mit so starker Streuung der Werte liefert.