

# 7) Copolymerization

Dr. Matthias Hartlieb

[mhartlieb@uni-potsdam.de](mailto:mhartlieb@uni-potsdam.de)

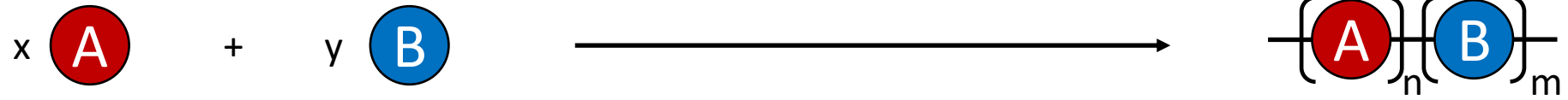
[uni-potsdam.de/polybio](http://uni-potsdam.de/polybio)

# Lernziele

---

- Verstehen warum ein Voraussagen von Copolymerizationen wichtig ist
- Herleitung der Mayo-Lewis Gleichung verstehen, Zusammenhänge mit tatsächlichen Copolymerisationen herstellen können
- Anhand von Reaktivitätsparametern voraussagen können wie eine Copolymerisation abläuft
- Wissen wie Reaktivitätsparameter bestimmt werden
- Das Konzept des Q-e-Schemas verstanden haben

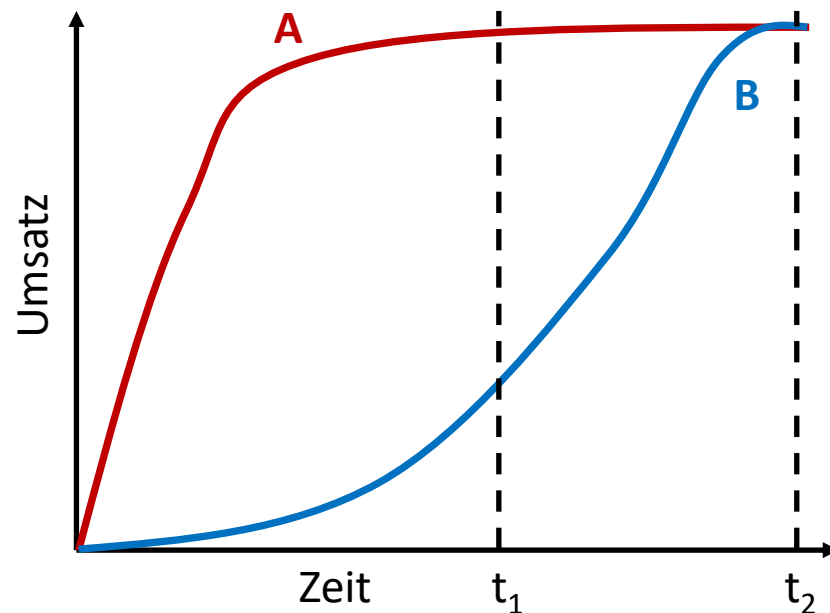
# Zusammensetzung von Copolymeren



Zusammensetzung Monomergemisch:  $f = \frac{x}{y}$

$$f \stackrel{?}{=} F$$

Zusammensetzung Polymer:  $F = \frac{n}{m}$



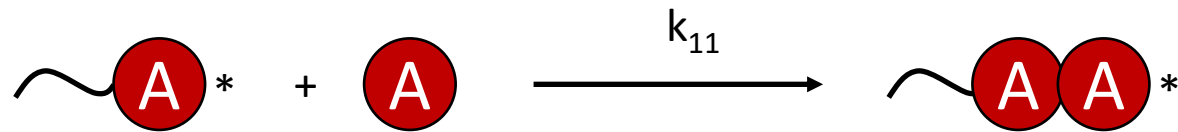
Für  $x = y$  gilt nach

$$t_1 \rightarrow n \gg m \quad f \neq F$$

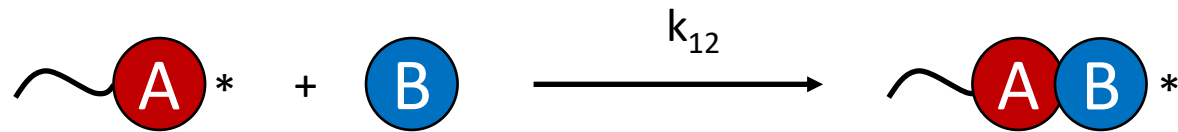
$$t_2 \rightarrow n \approx m \quad f \approx F$$

# Betrachtung der Kinetik

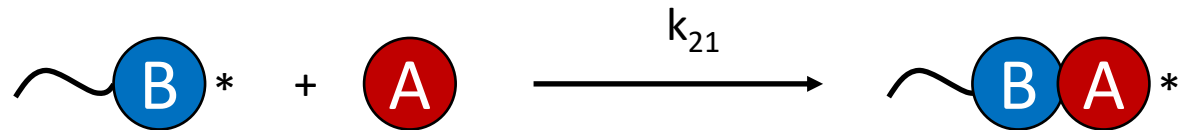
- Annahmen:
  - Reaktivität ist Kettenlängenunabhängig
  - Wachstum nur am aktiven Kettenende
  - Polymerisation ist irreversibel
  - Start/Abbruch/Kettentransfer werden nicht betrachtet



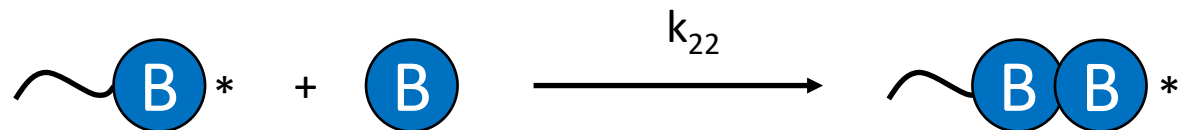
$$v_{11} = k_{11} [\text{A}^*] [\text{A}]$$



$$v_{12} = k_{12} [\text{A}^*] [\text{B}]$$



$$v_{21} = k_{21} [\text{B}^*] [\text{A}]$$



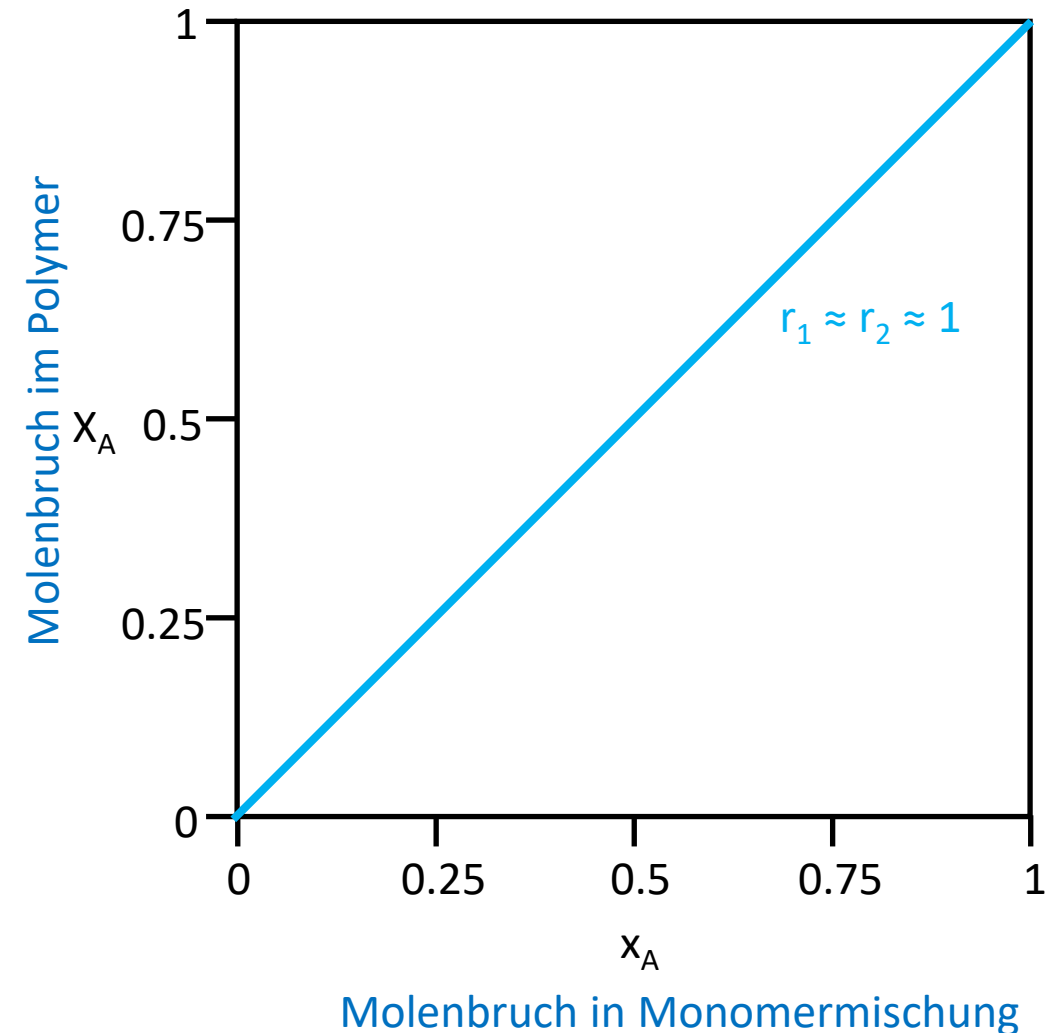
$$v_{22} = k_{22} [\text{B}^*] [\text{B}]$$

# Verschiedene r-Werte im Überblick

$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

A)  $r_1 \approx r_2 \approx 1$  - random

- Homo- und Kreuzadd. sind gleich wahrscheinlich
- Keine Präferenz des Kettenendes
- Ideal azeotrope Copolymerisation
- Monomerverhältnis im Polymer entspricht immer dem Verhältnis der Monomermischung
- Zufälliges/random Copolymer
- Bsp.: Isopren/Butadien

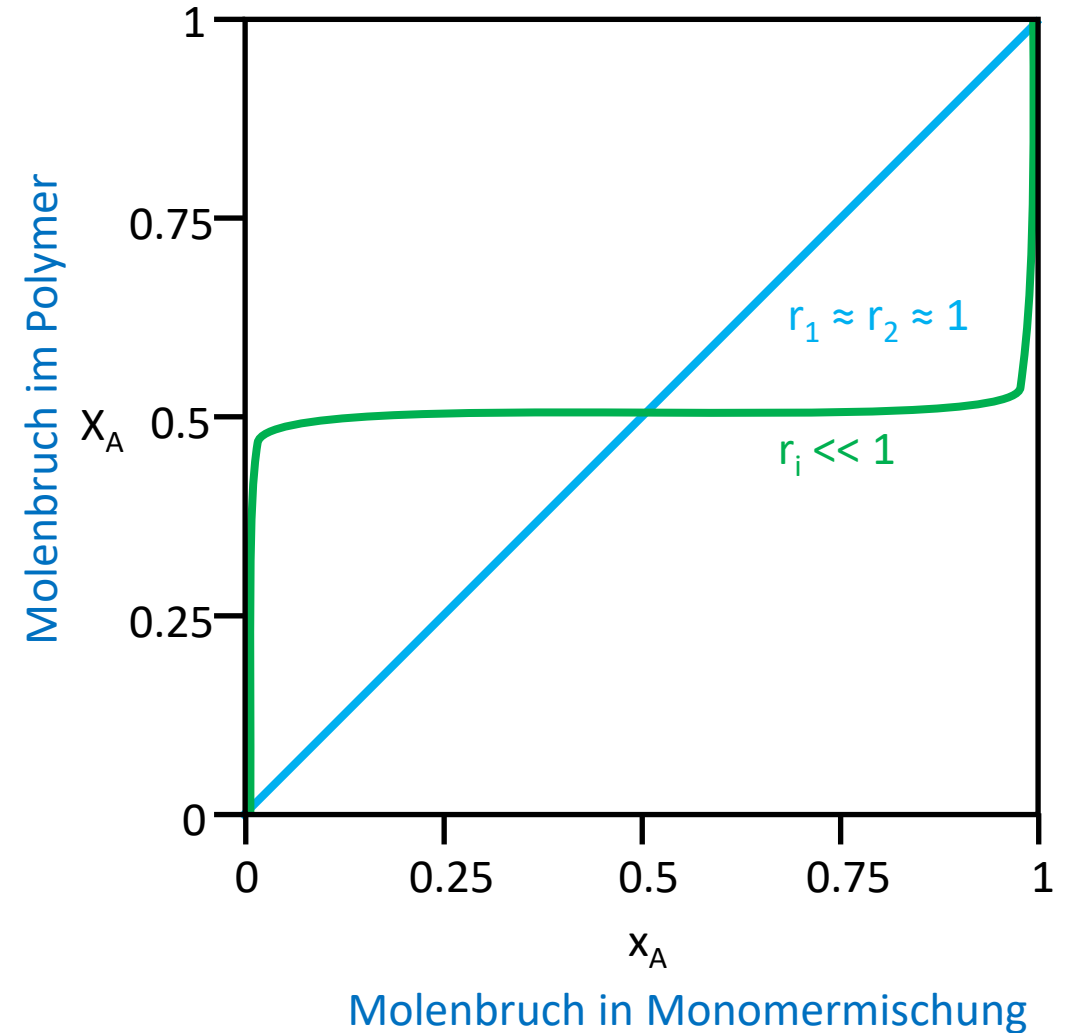
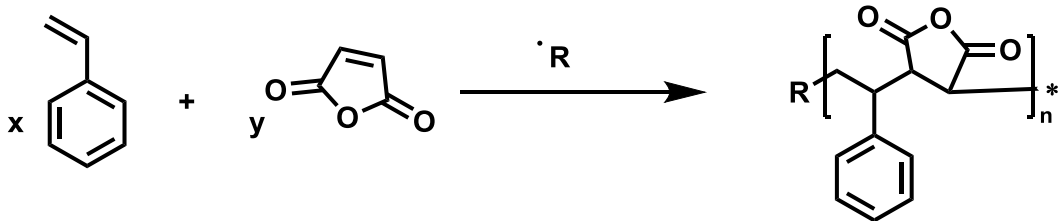


# Verschiedene r-Werte im Überblick

$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- A)  $r_1 \approx r_2 \approx 1$  - random
- B)  $r_i \approx r_1 \approx r_2 \ll 1$  - alternierend

- Kaum Homoaddition
- Fast nur Kreuzaddition
- Monomere wechseln sich ab
- Unabhängig vom Verhältnis der Monomere immer 50/50
- Bsp.: Styrol/Maleinsäureanhydrid

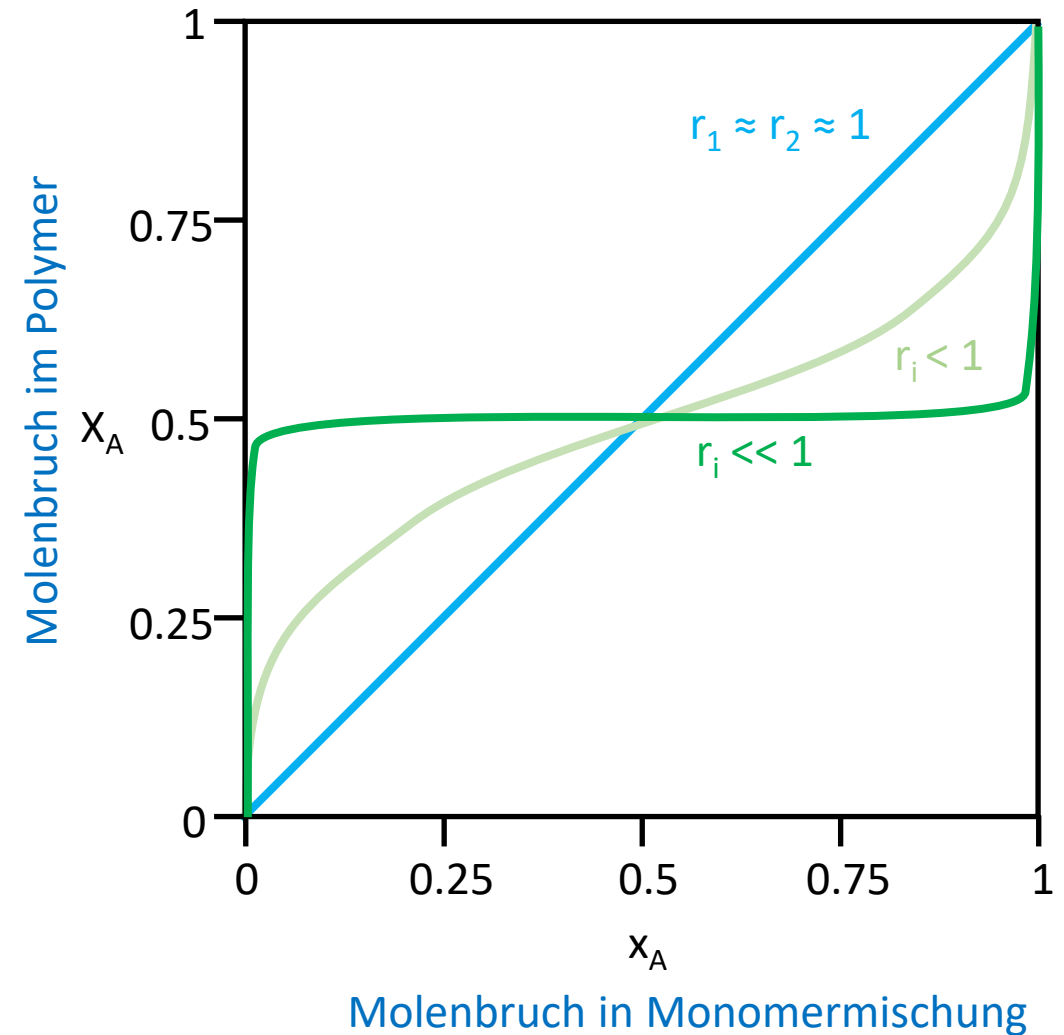


# Verschiedene r-Werte im Überblick

$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- A)  $r_1 \approx r_2 \approx 1$  - random  
B)  $r_i \approx r_1 \approx r_2 \ll 1$  - alternierend

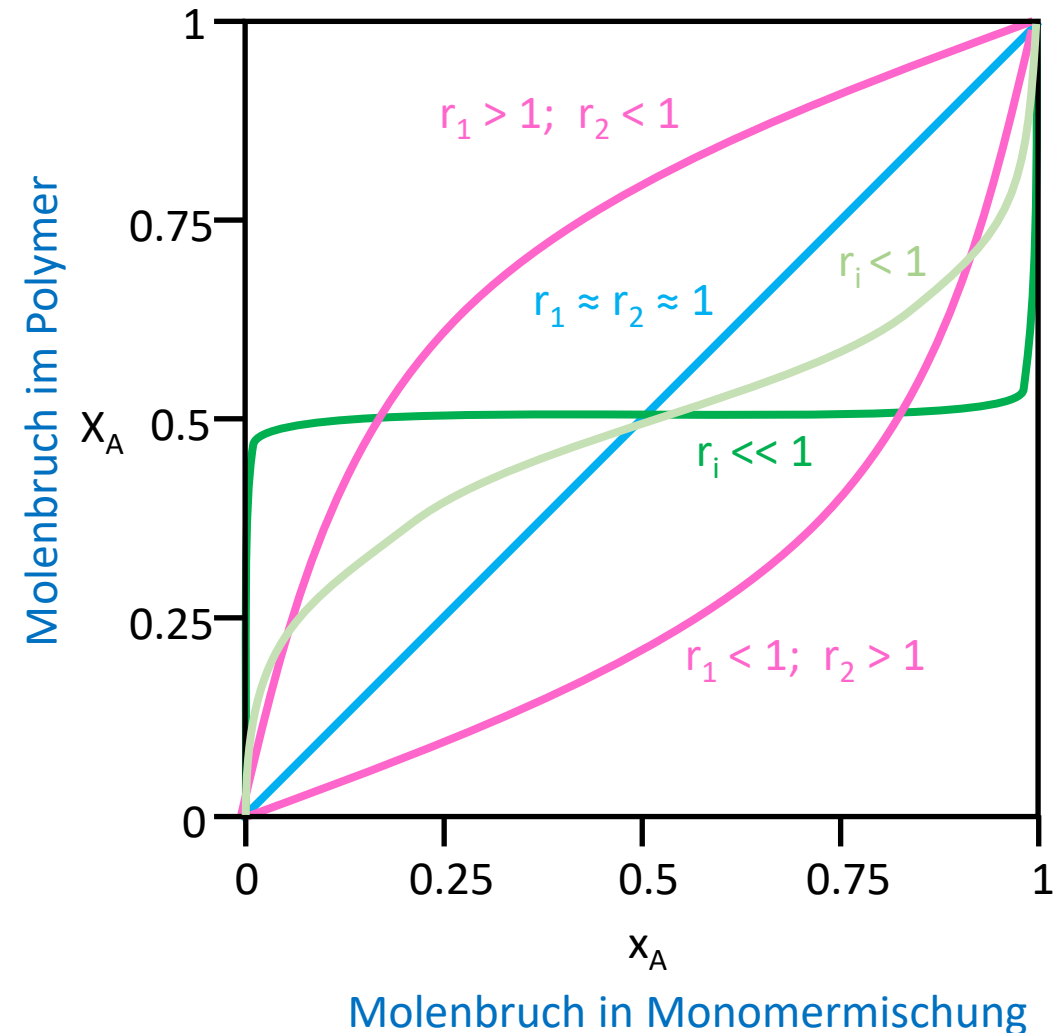
- C)  $r_i < 1$
- Tendenz zur Kreuzaddition
  - Aber nicht strikt alternierend
  - Am Wendepunkt ist die Zusammensetzung unabhängig vom Umsatz
- nicht ideale azeotrope Copol.
- Bsp.: Styrol/MMA



# Verschiedene r-Werte im Überblick

$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- A)  $r_1 \approx r_2 \approx 1$  - random
- B)  $r_i \approx r_1 \approx r_2 \ll 1$  - alternierend
- C)  $r_i < 1$
- D)  $r_1 > 1; r_2 < 1$  - gradient
- Monomer A neigt zu Homoaddition
  - Monomer B zur Kreuzaddition
  - Bei niedrigem Umsatz hauptsächlich A
  - Erst bei hohem Umsatz wird B eingebaut
  - Bsp.: Styrol/Vinylacetat ( $r_1 = 55, r_2 = 0.01$ )

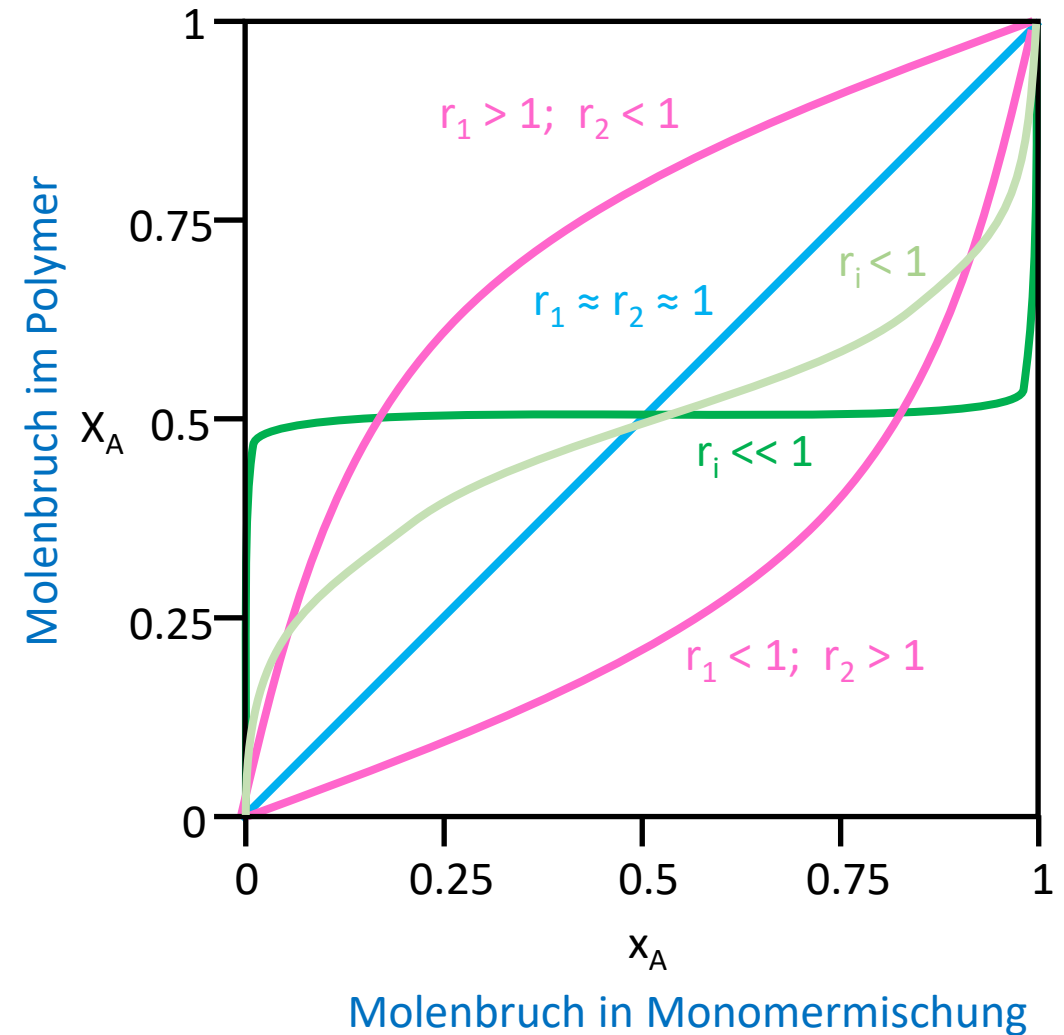




# Verschiedene r-Werte im Überblick

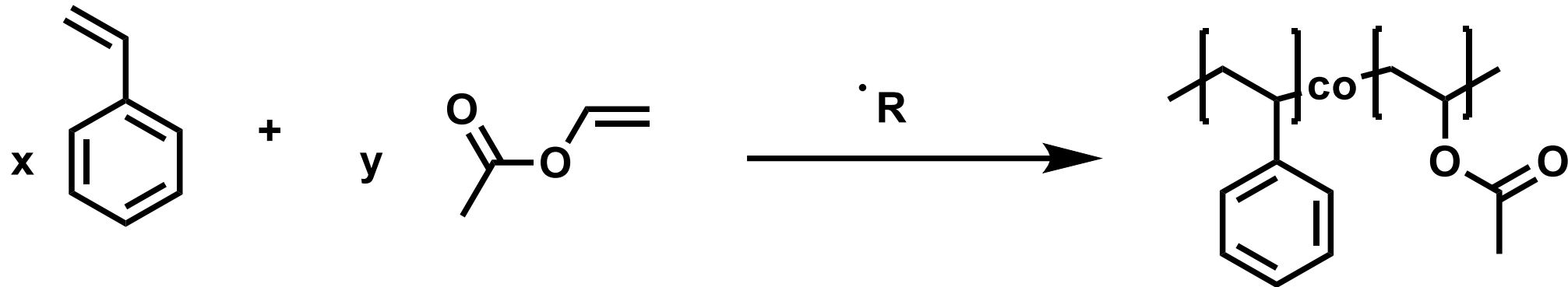
$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- |    |                                     |   |              |
|----|-------------------------------------|---|--------------|
| A) | $r_1 \approx r_2 \approx 1$         | - | random       |
| B) | $r_i \approx r_1 \approx r_2 \ll 1$ | - | alternierend |
| C) | $r_i < 1$                           | - |              |
| D) | $r_1 > 1; r_2 < 1$                  | - | gradient     |
| E) | $r_i \approx \infty$                | - | Homopol.     |
- Nur Homoaddition
  - Keine Copolymerisation



# Was beeinflusst r-Werte?

- Reaktivität des Monomers (wie bereitwillig interagiert es mit der aktiven Spezies)
- Reaktivität der aktiven Spezies die aus dem Monomer gebildet wird (aktives Kettenende)
- Bsp.: Styrol Vinylacetat

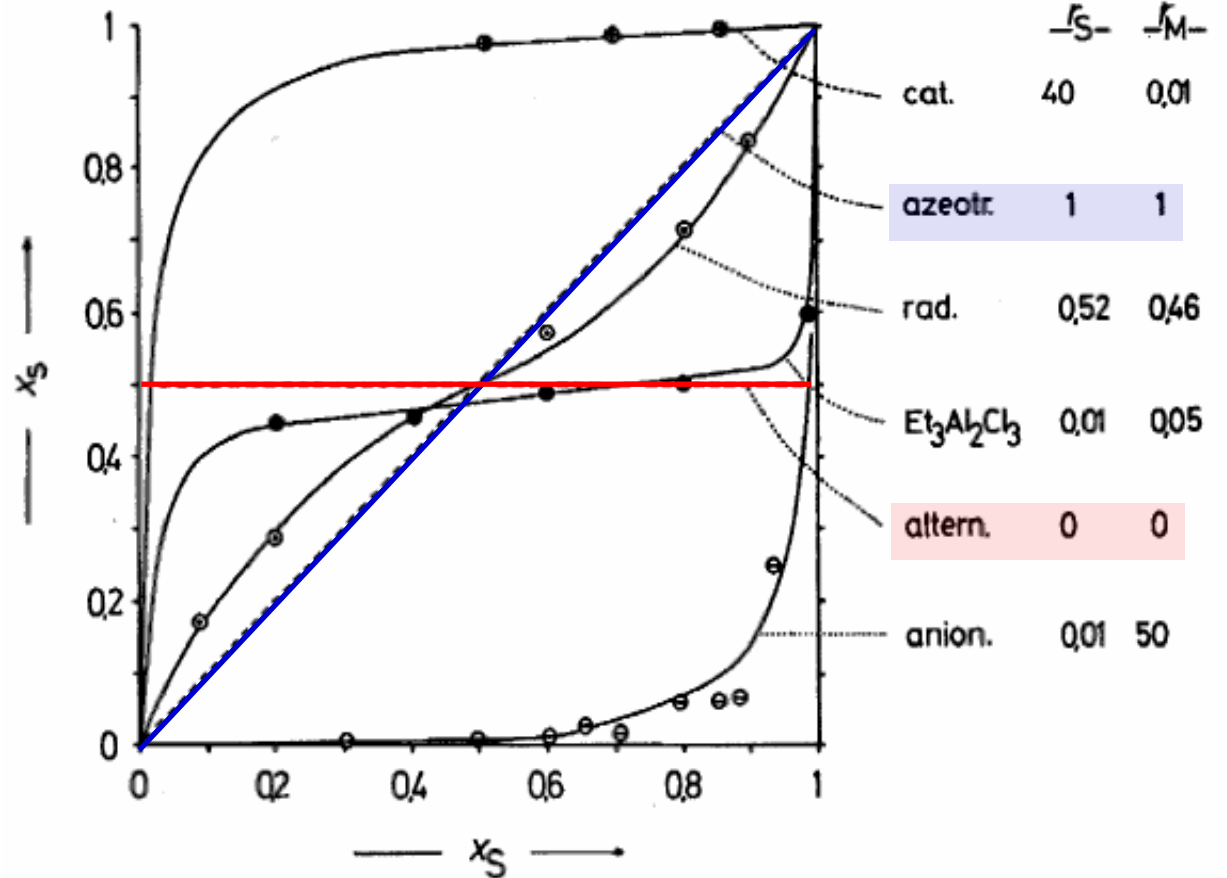
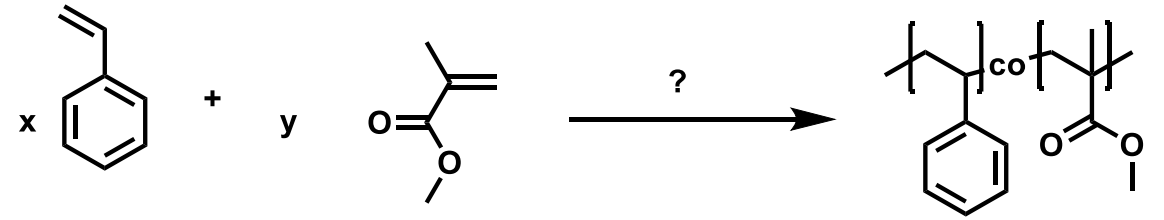


- Styrol: Monomer reaktiv aber Radikal träge (gut stabilisiert)
- Vinylacetat: Monomer träge aber Radikal reaktiv (schlecht stabilisiert)
- stabiles Styrolradikal reagiert nicht mit stabilem VA-Monomer
- ( $r_1 = 55, r_2 = 0.01$ )

# Was beeinflusst r-Werte??

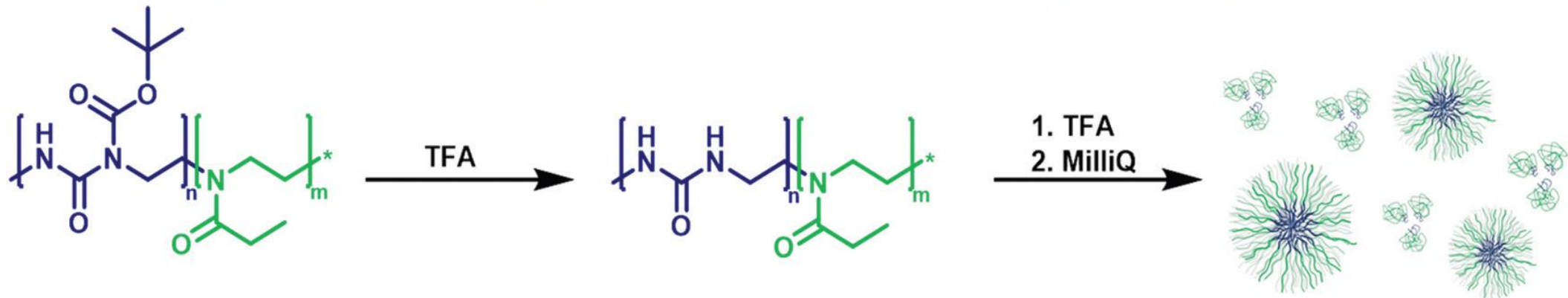
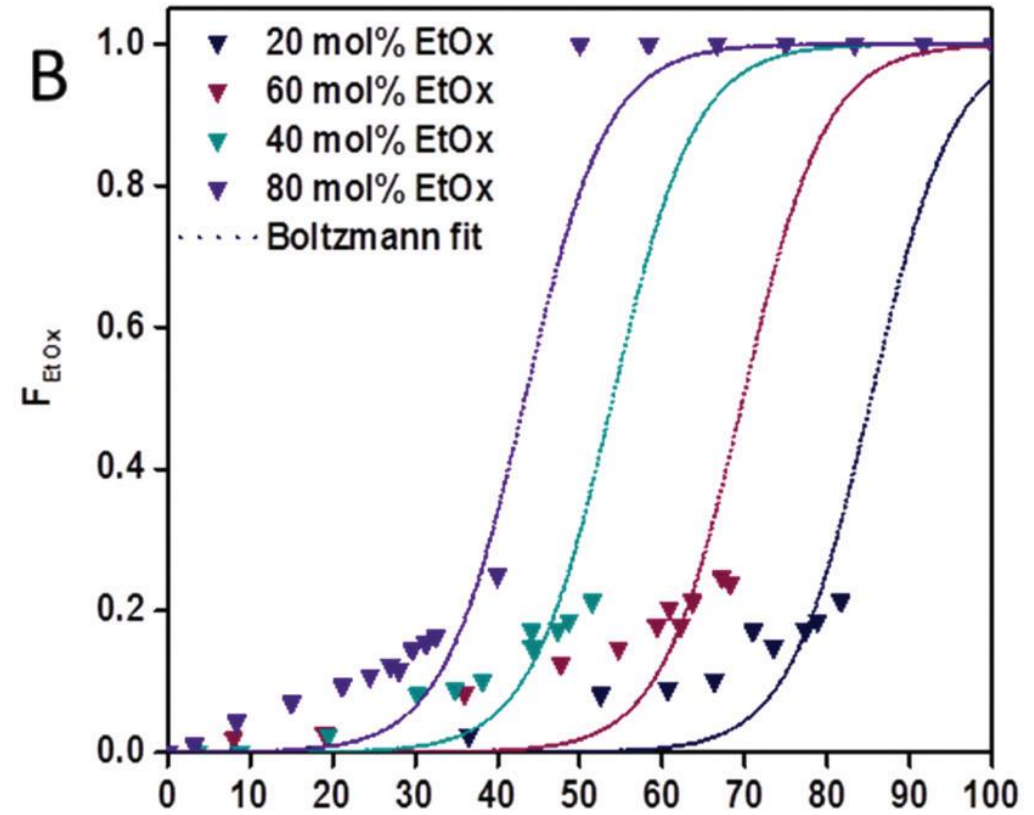
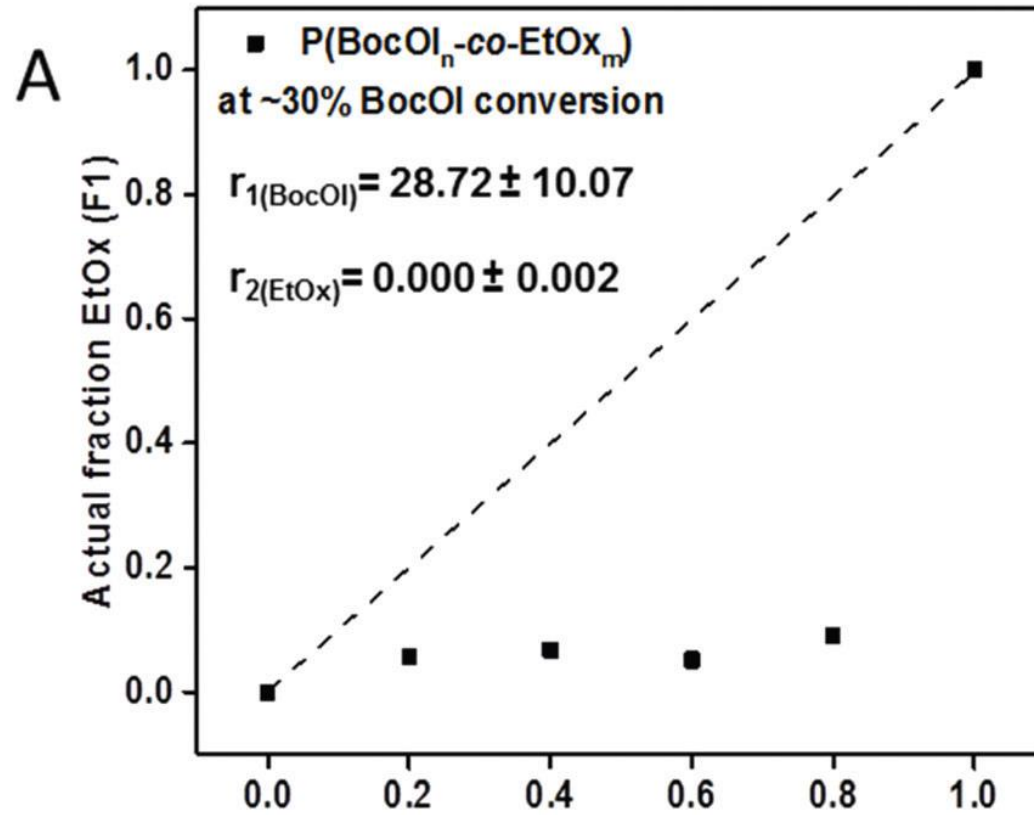
## Der Reaktionsmechanismus

- Bsp.: Styrol (S)/MMA (M)
- Radikalisch: nahe der azeotropen Copol.
- Kationisch: Styren wird bevorzugt eingebaut (stabilisiert Kation deutlich besser als MMA)
- Anionisch: MMA wird bevorzugt eingebaut (MMA stabilisiert das Anion deutlich besser)
- Koordinativ: fast alternierend (unterscheidliche Polaritäten am Metallzentrum größerer Einfluss)





# Ein Beispiel: POI-co-PEtOx



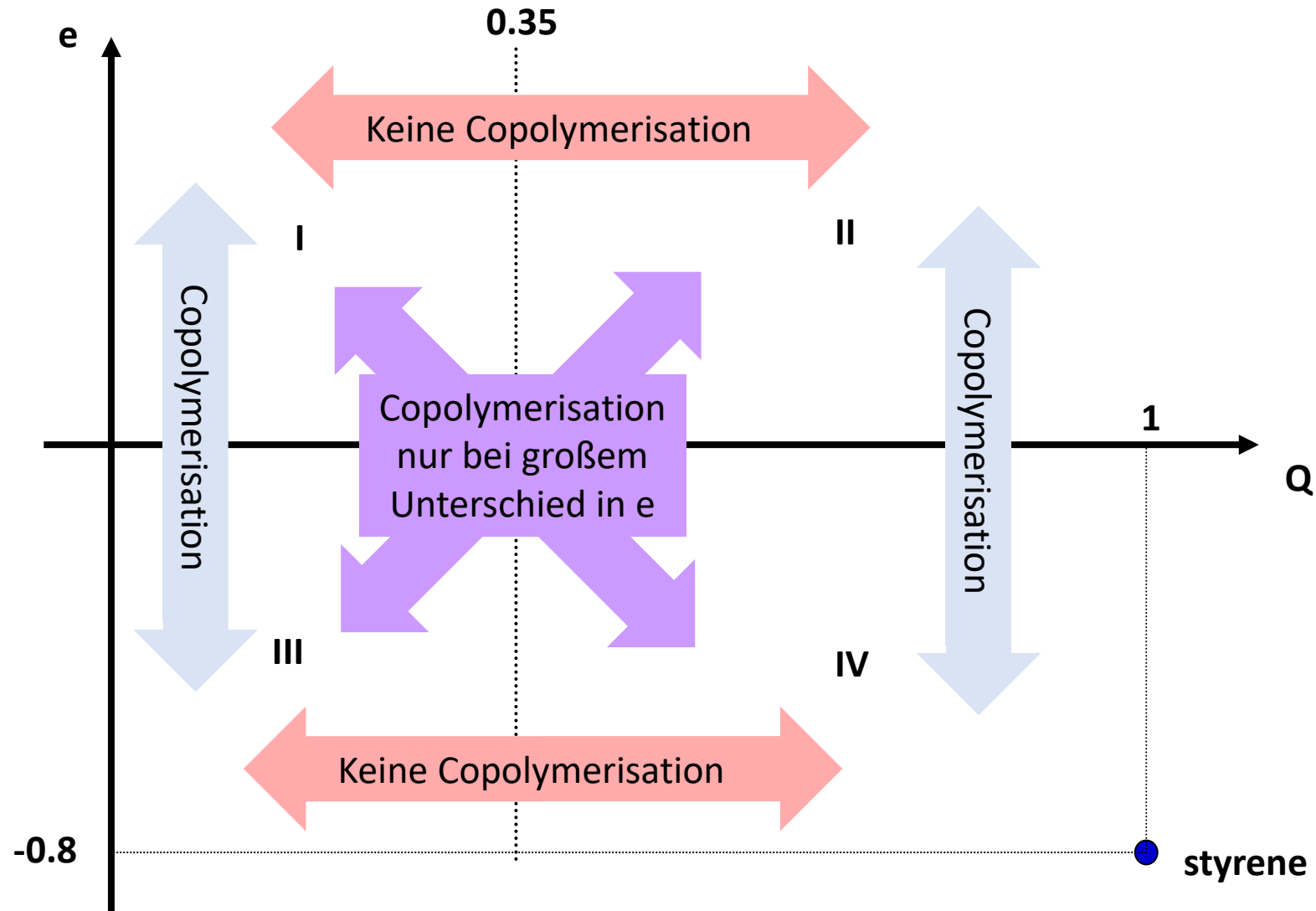
# Q-e-Schema

- r-Werte gelten nur für spezifische Bedingungen und Monomerpaare
- Allgemeinere Methode: Q-e- Schema



- $P_1$  = Reaktivität des Radikals
  - $Q_2$  = Reaktivität des Monomers
  - $e_1$  = Polarität des Radikals
  - $e_2$  = Polarität des Monomers
- 
- Styren als Basis definiert ( $Q = 1$ ,  $e = -0.8$ )
  - Q und e sind unabhängig vom Comonomer
  - r-Werte können für beliebige Monomerpaare berechnet werden.

# Q-e-Schema II



# Take-Home-Messages

---

- Monomere müssen nicht gleichmäßig copolymerisieren, das hat Einfluss auf Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Copolymere
- Man unterscheidet verschiedene Grenzfälle (zufällig, gradient, alternierend)
- Anhand Betrachtung der Kinetik der einzelnen Reaktionen lässt sich die Mayo-Lewis Gleichung ableiten
- Die darin enthaltenen Reaktivitätsparameter erlauben es den Verlauf einer Copolymerisation vorauszusagen
- Die Reaktivitätsparameter sind abhängig von den Reaktionsbedingungen, dem Polymerisationsmechanismus und anderen Faktoren
- Man kann sie experimentell für ein Monomerpaar bestimmen, zB. Durch die Fineman-Ross Methode
- Das Q-e-Schema bietet eine allgemeingültigere Betrachtung von Monomerreaktivitäten und erlaubt Voraussagen über neue Monomerpaare