

7) Copolymerization

Dr. Matthias Hartlieb

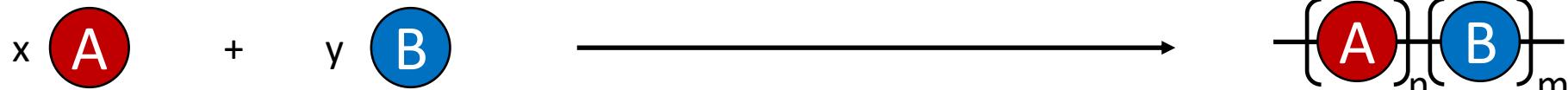
mhartlieb@uni-potsdam.de

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 Reaktivitätspараметer bestimmt werden
- Das Konzept des Q-e-Schemas verstanden haben

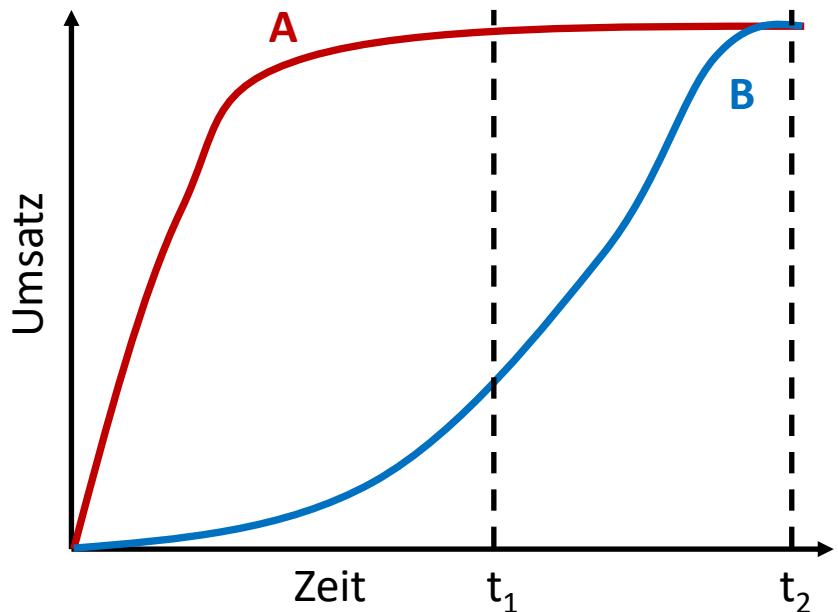
Zusammensetzung von Copolymeren



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

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

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



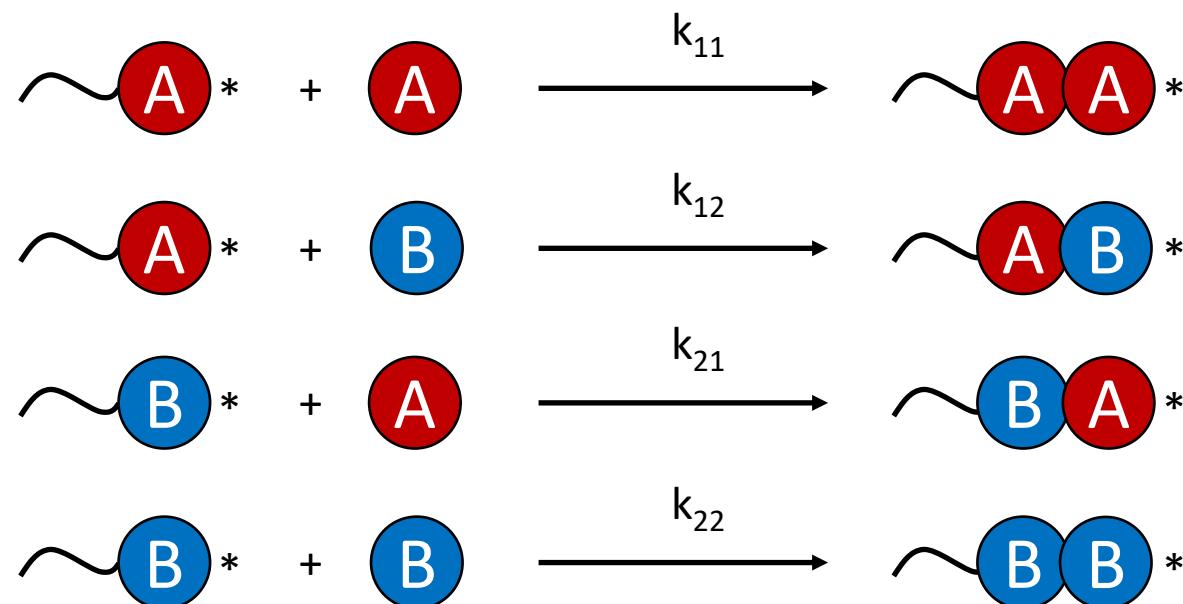
Für $x = y$ gilt nach

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

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

Betrachtung der Kinetik

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



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

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

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

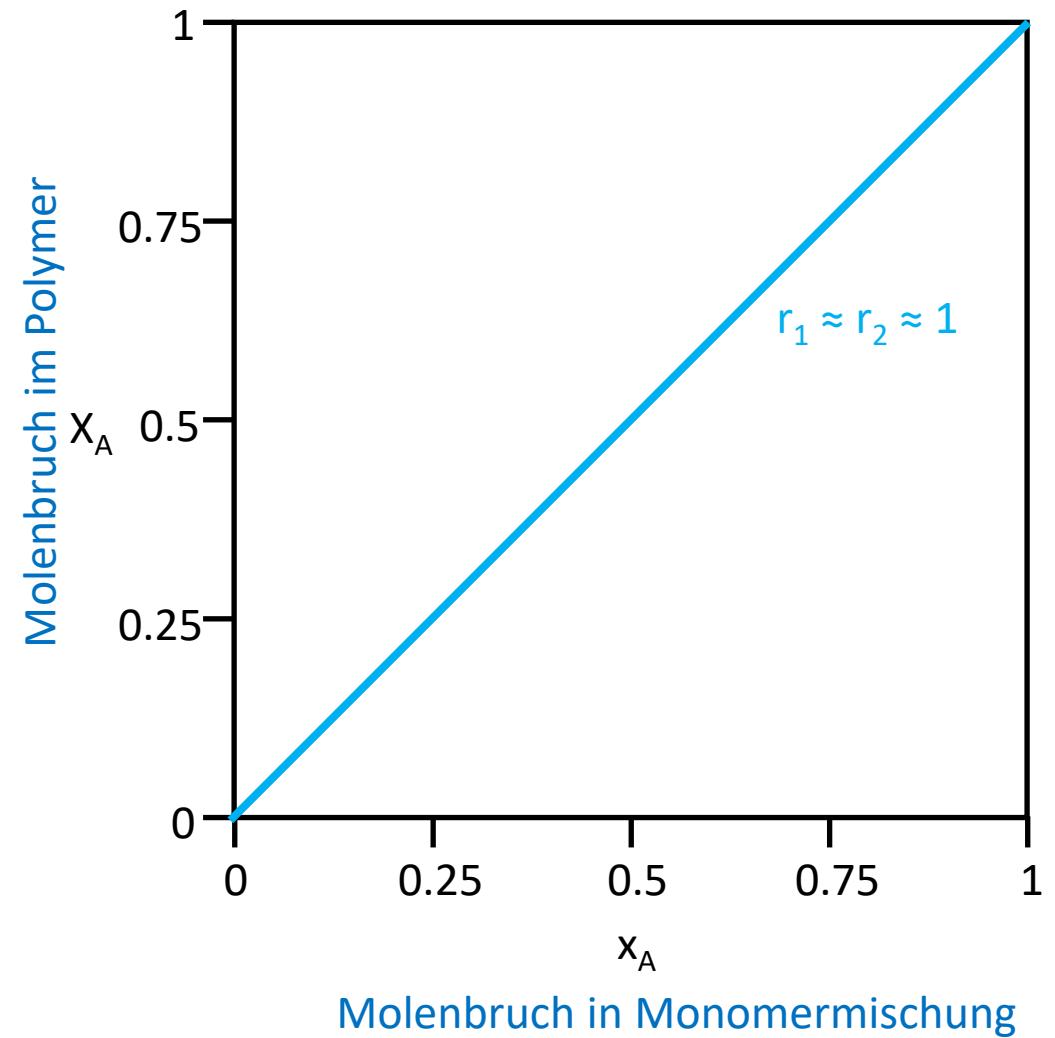
$$v_{22} = k_{22} [\text{B}^*] [\text{B}]$$

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) $r_1 \approx r_2 \approx 1$

-

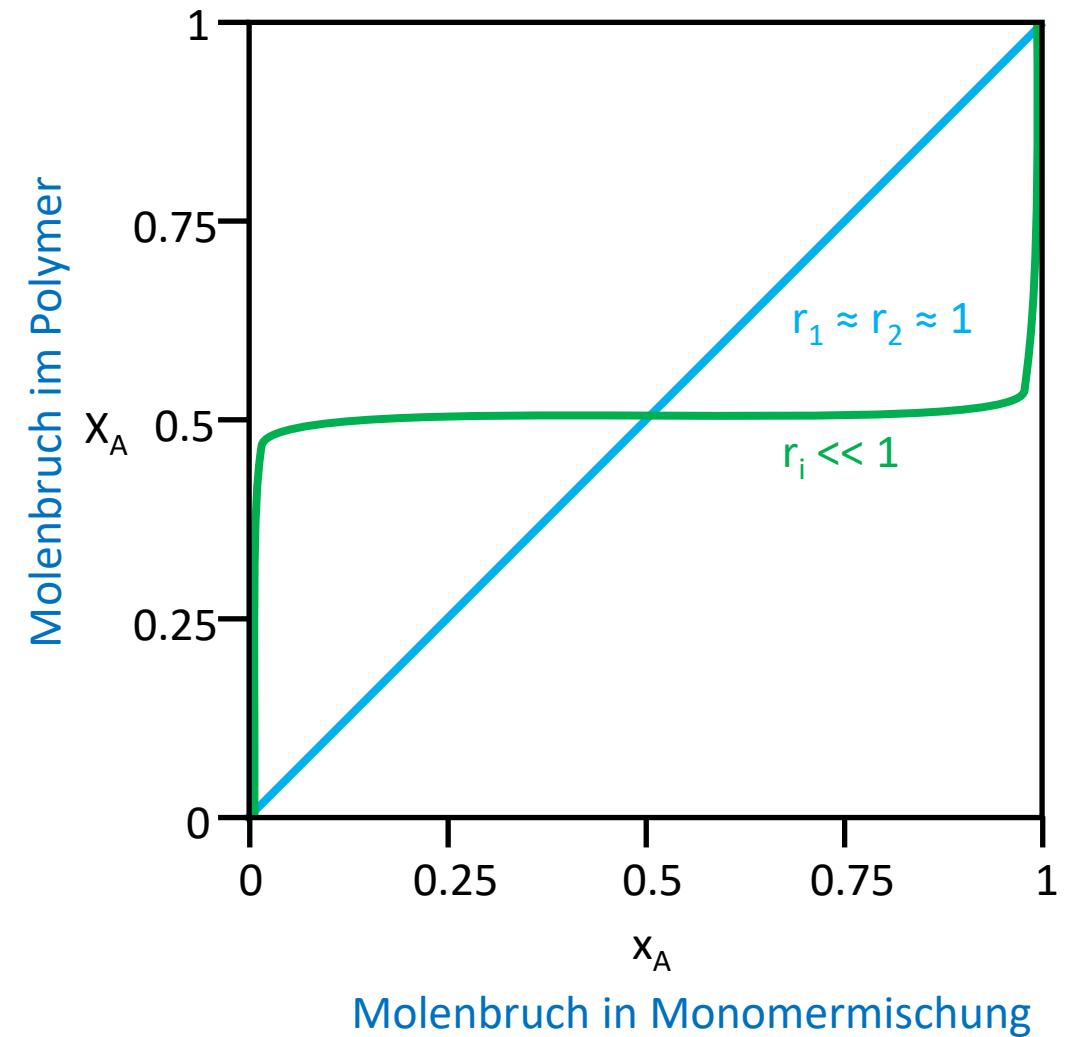
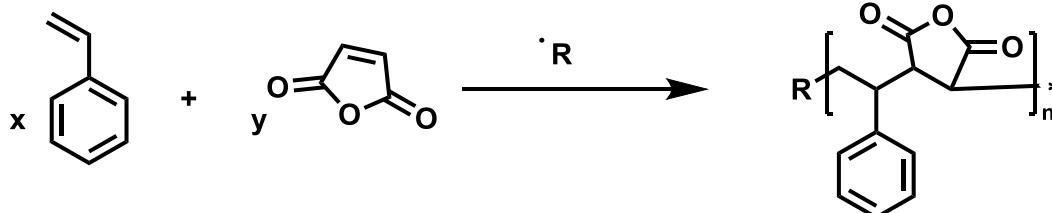
random

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

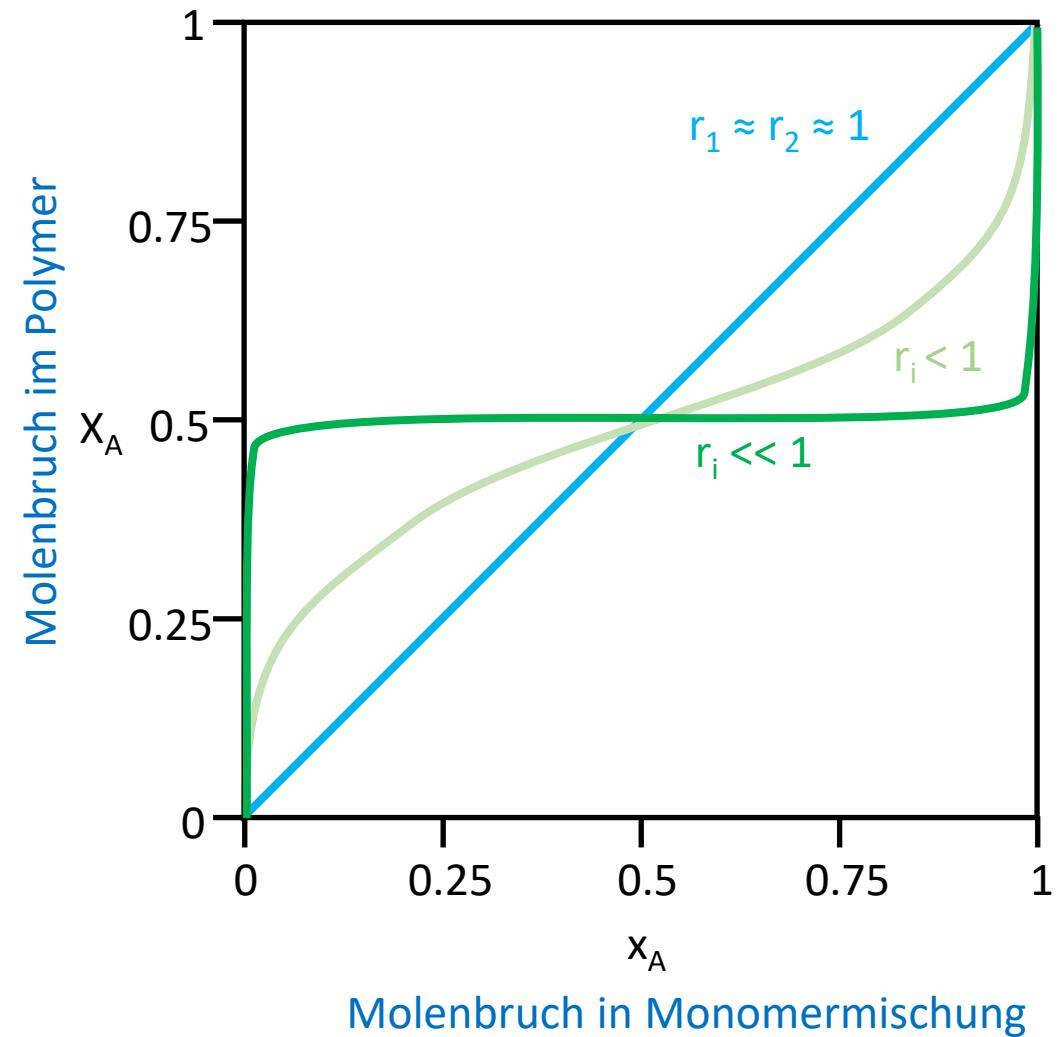


Verschiedene r-Werte im Überblick

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

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

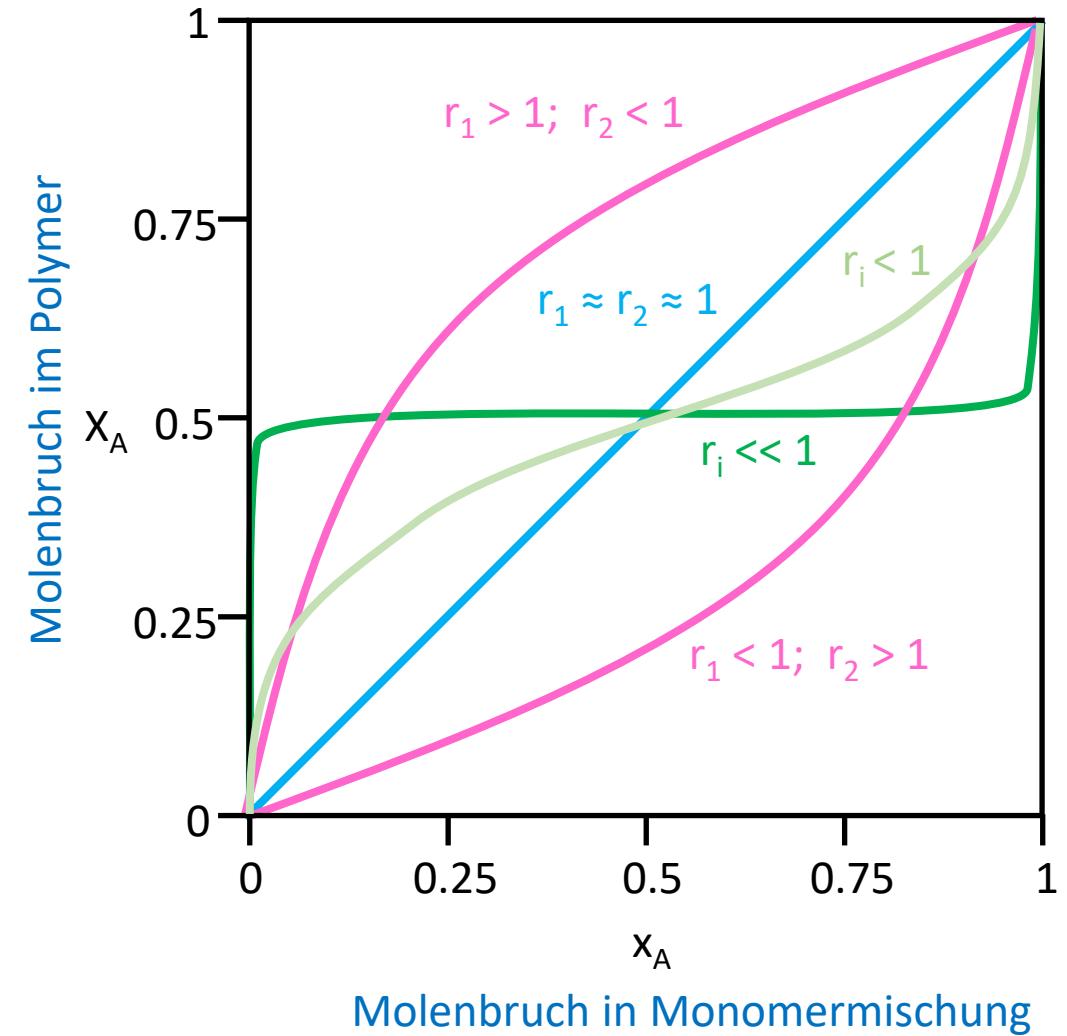
- | | | |
|--------------|--|--|
| C) $r_i < 1$ | | |
|--------------|--|--|
- Tendenz zur Kreuzaddition
 - Aber nicht strikt alternierend
 - Am Wendepunkt ist die Zusammensetzung unabhängig vom Umsatz
- nicht ideale azeotrope Copol.
- Bsp.: Styrol/MMA



Verschiedene r-Werte im Überblick

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

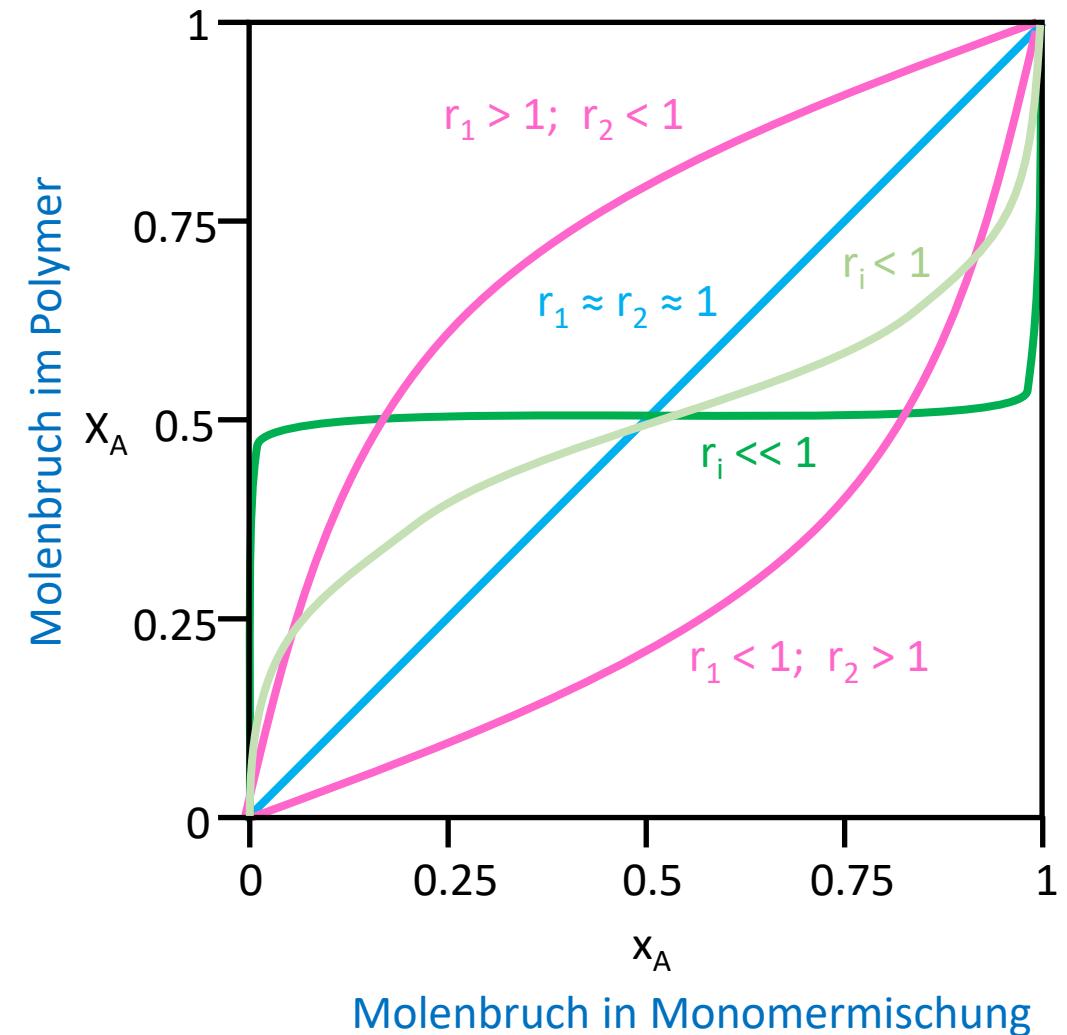
- | | | |
|--|---|--------------|
| A) $r_1 \approx r_2 \approx 1$ | - | random |
| B) $r_i \approx r_1 \approx r_2 \ll 1$ | - | alternierend |
| C) $r_i < 1$ | | |
| D) $r_1 > 1; r_2 < 1$ | - | gradient |
- Monomer A neigt zu Homoaddition
 - Monomer B zur Kreuzaddition
 - Bei niedrigem Umsatz hauptsächlich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



Verschiedene r-Werte im Überblick

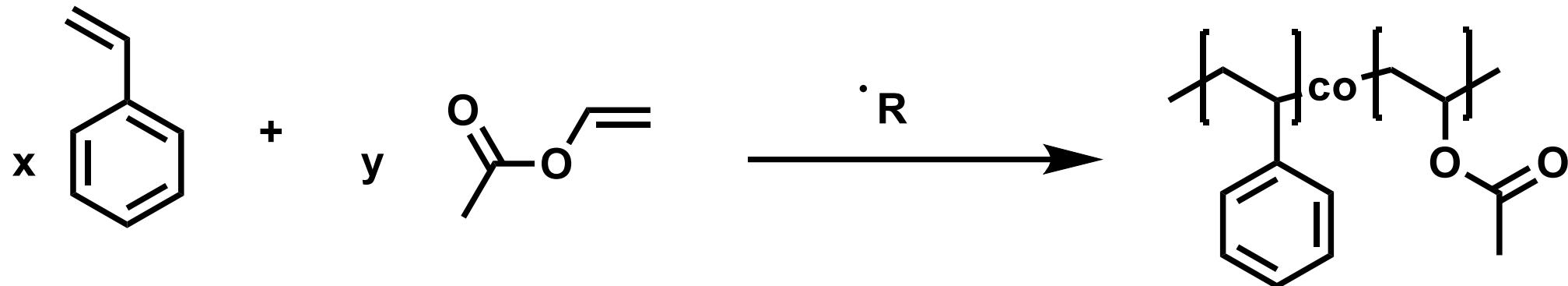
$$r_i = \frac{\text{Homoadd.}}{\text{Kreuzadd.}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- | | | |
|---|---|--------------|
| 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. |
| <ul style="list-style-type: none">• 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

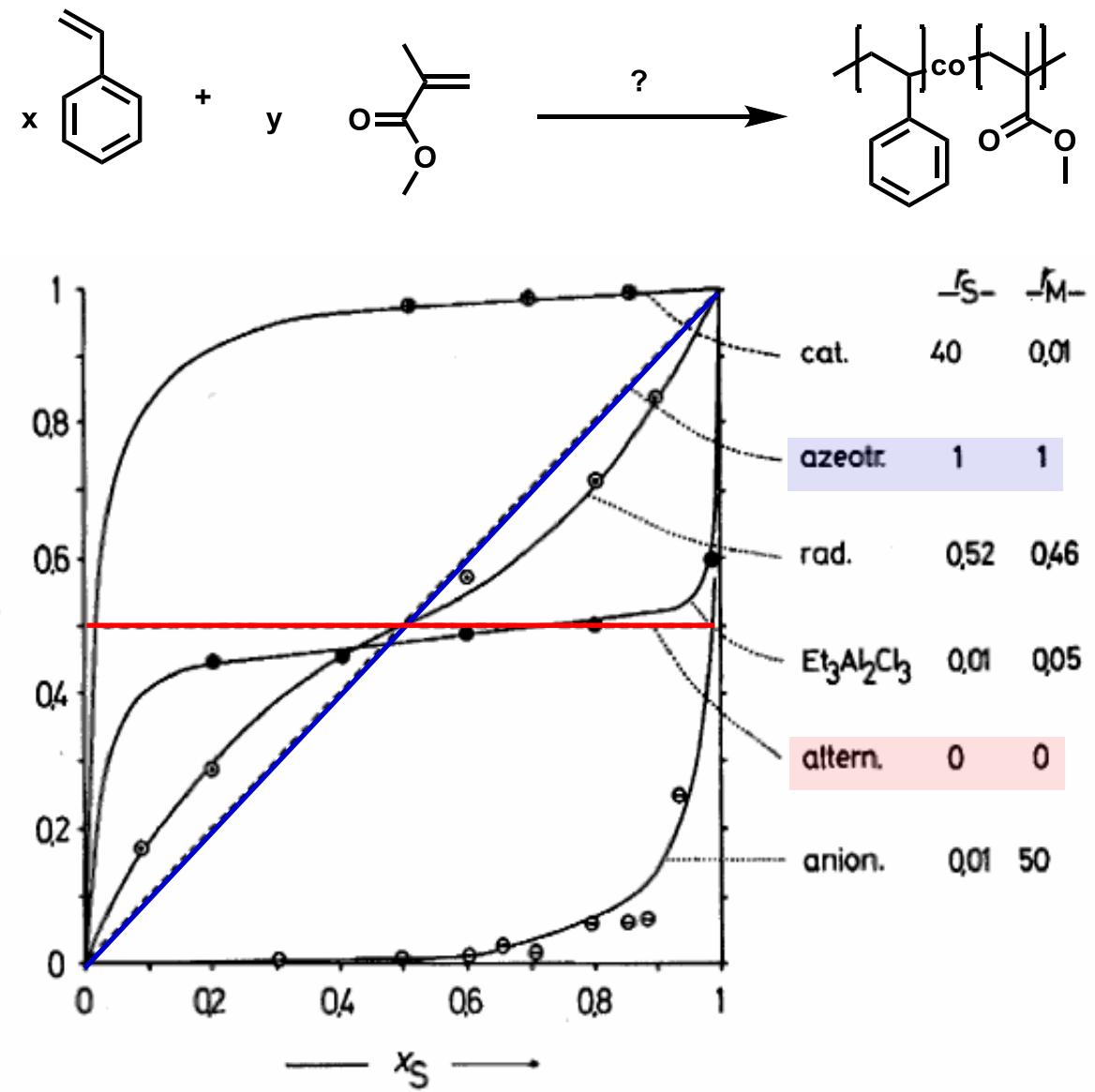


- Styrol: Monomer reaktiv aber Radikal träge (gut stabilisiert)
 - Vinylacetat: Monomer träge aber Radikal reaktiv (schlecht stabilisiert)
- stabiles Styrolradikal reagiert nicht mit stabilem VA-Monomer
- ($r_1 = 55, r_2 = 0.01$)

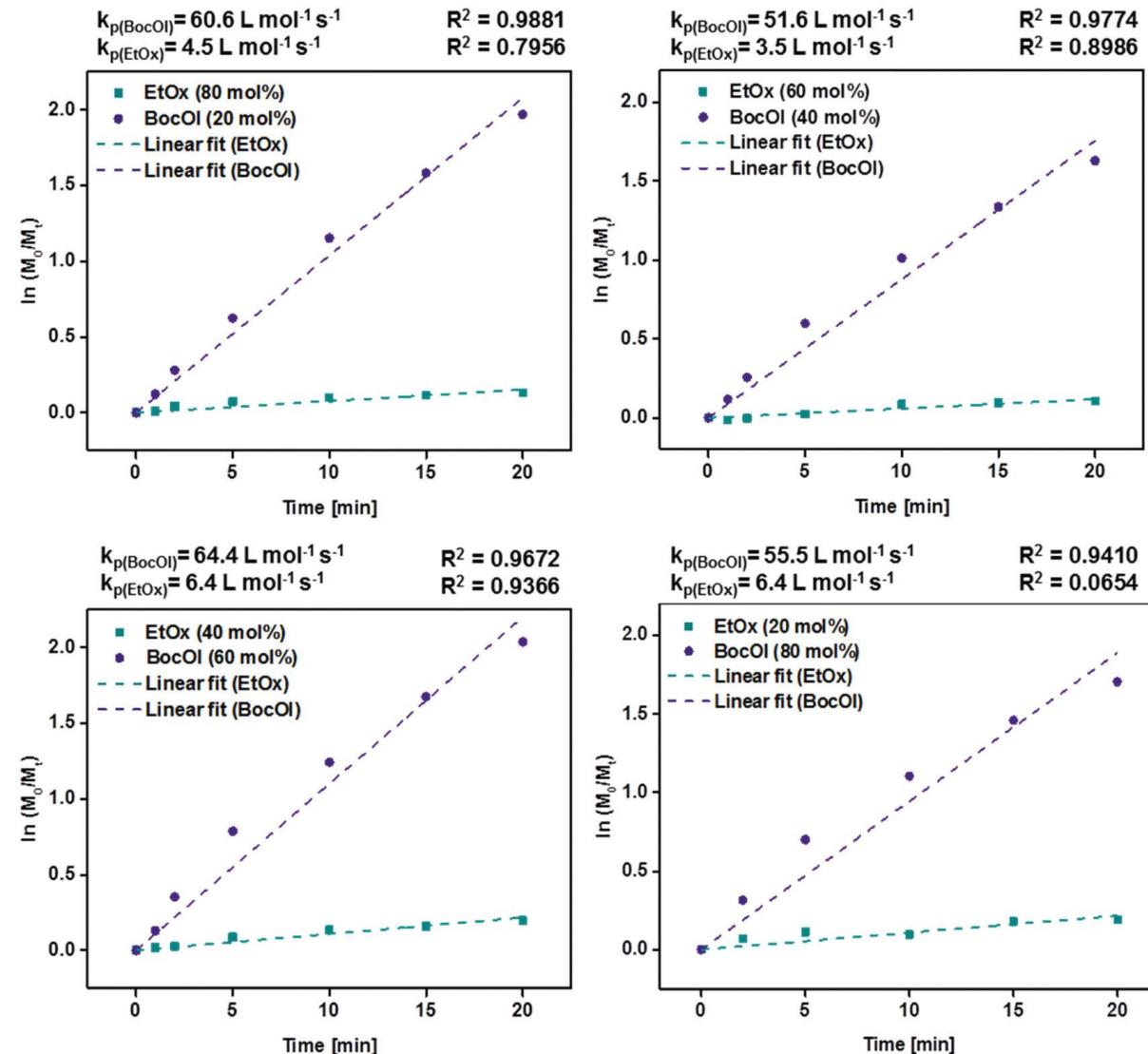
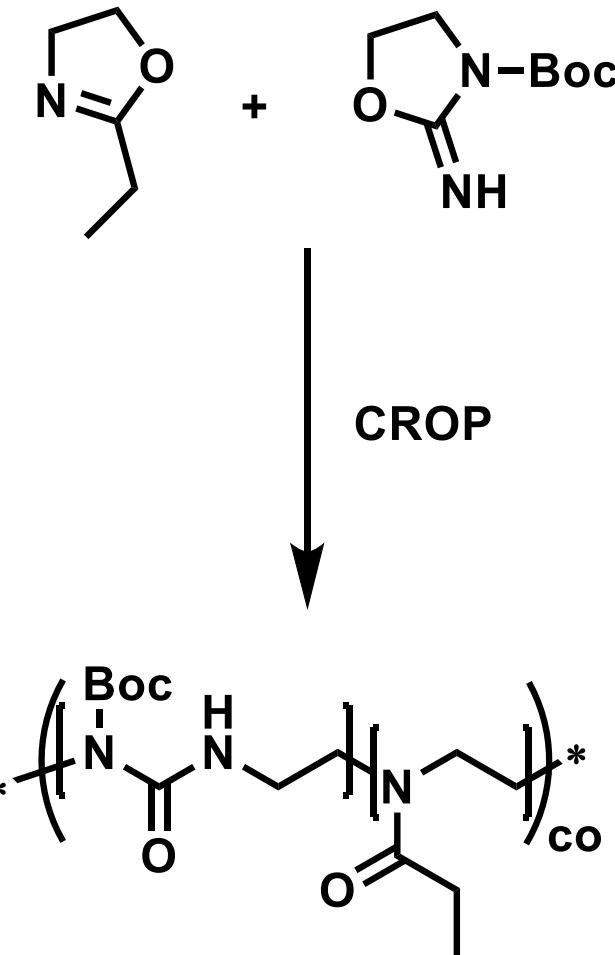
Was beeinflusst r-Werte??

Der Reaktionsmechanismus

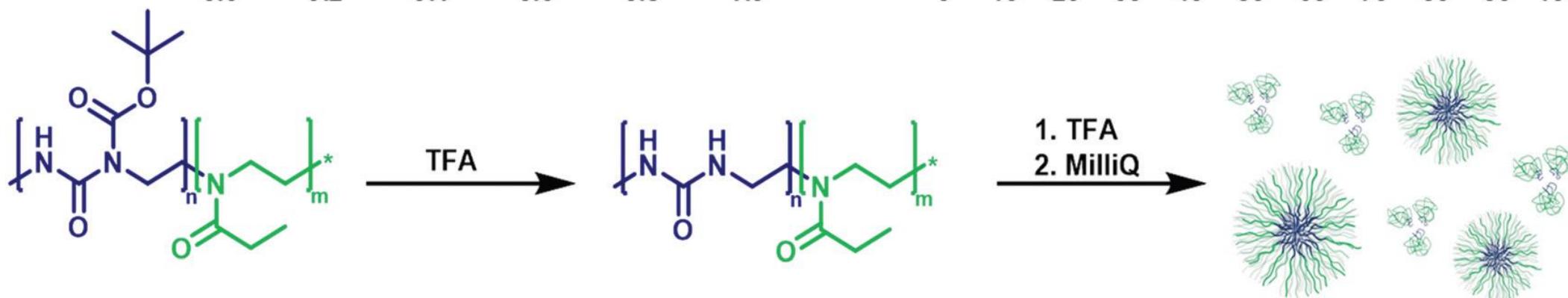
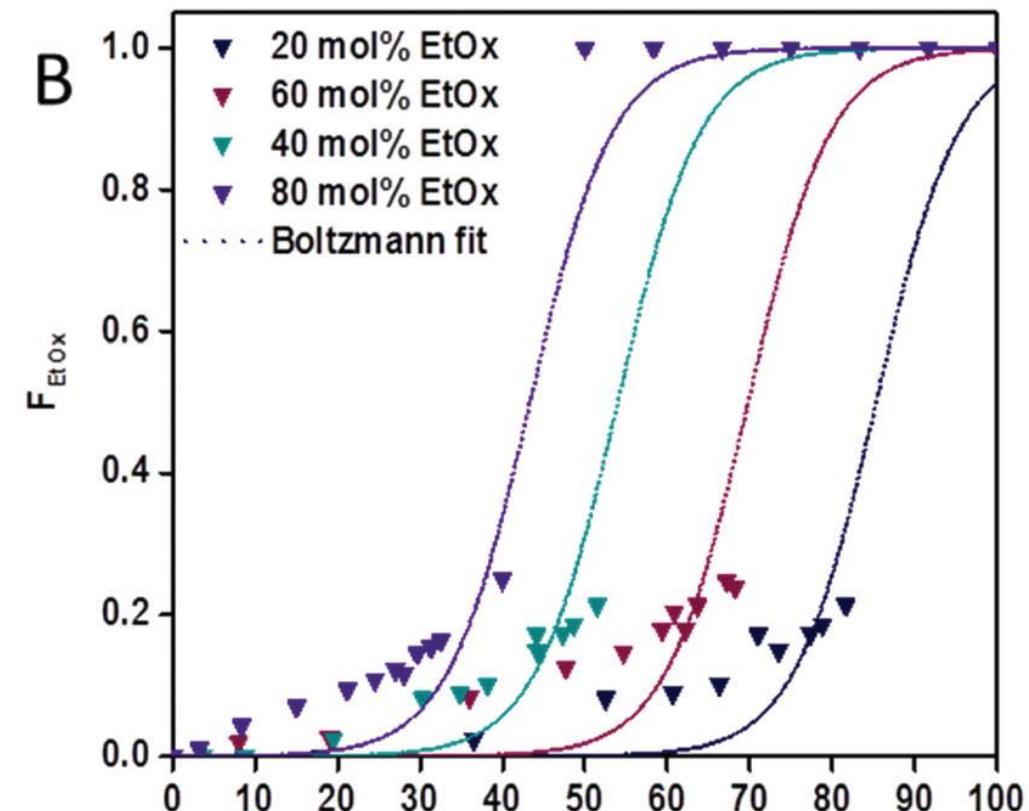
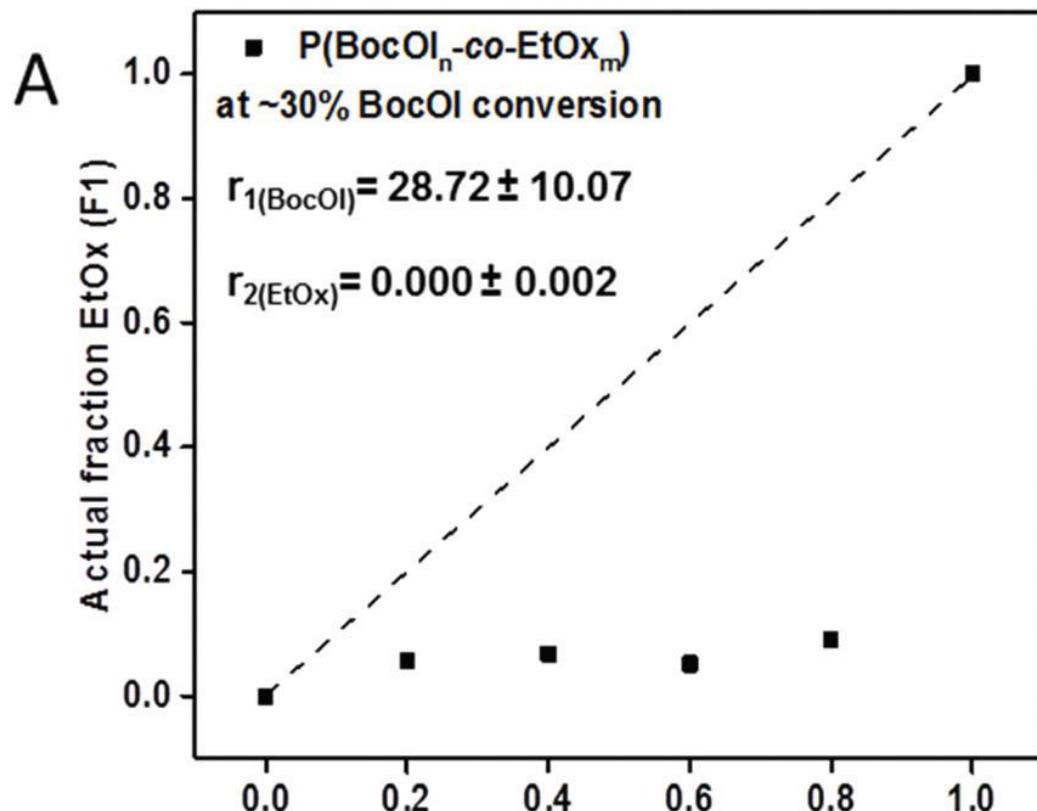
- Bsp.: Styrol (S)/MMA (M)
- Radikalisch: nahe der azeotropen Copol.
- Kationisch: Styren wird bevorzugt eingebaut (stabilisiert Kation deutlich besser als MMA)
- Anionisch: MMA wird bevorzugt eingebaut (MMA stabilisiert das Anion deutlich besser)
- Koordinativ: fast alternierend (unterscheidliche Polaritäten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



Ein Beispiel: POI-co-PEtOx



Ein Beispiel: POI-co-PEtOx



Q-e-Schema

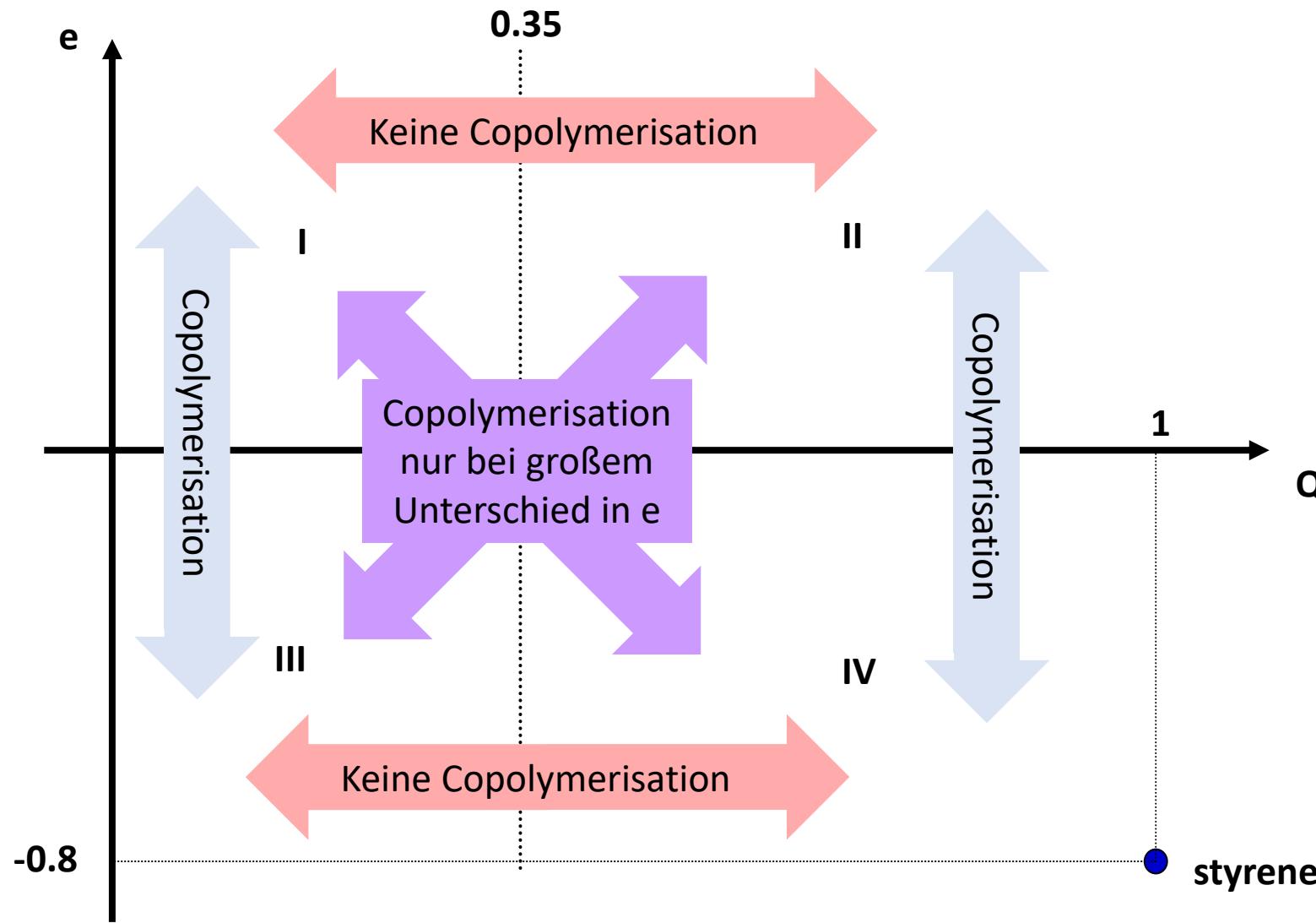
- r -Werte gelten nur für spezifische Bedingungen und Monomerpaare
- Allgemeinere Methode: Q-e- Schema



- 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 dich 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