

Die Form der Makromolekeln

Von Prof. Dr. K. UEBERREITER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Vorgetragen auf der 6. Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 23. Mai 1952 in Frankfurt/Main

Außer dem chemisch-strukturellen Bau einer Makromolekel sind Art und Zustand ihrer Umgebung entscheidend für ihre augenblickliche Lage und Form sowie die Möglichkeiten, diese zu ändern. An einigen typischen Beispielen wird dies dargelegt.

Das chemische Bild der Makromolekel ist hauptsächlich durch die Arbeiten von *Staudinger* zu seinem heutigen, überall anerkannten Aussehen gebracht worden. Das physikalische Bild bedarf aber noch sehr der Diskussion und weiteren Entwicklung. Hauptsächlich *Kuhn*, *Flory*, *Mark*, *Stuart*, *Treloar*, *Kratky*, *Huggins*, *Müller* und viele andere haben das Problem statistisch behandelt. Aus Phasenübergangsstudien haben *Tammann*, *Jenckel*, *Ueberreiter*, *Würstlin*, *Flory*, *Houwink*, *Boyer*, *Tuckett* viele Folgerungen gezogen. Eine große Anzahl von Arbeiten leitet die Form der Makromolekel aus viscosimetrischen, osmometrischen, röntgenographischen und mechanischen Messungen ab, wozu jetzt noch Ultrarot-, Lichtstreuung- und Ultraschallmessungen usw. kommen.

Es kann hier daher nicht ein Überblick über diese Arbeiten gegeben werden, besonders da sich die Ergebnisse noch nicht zu einem einheitlichen Bild zusammenfügen. Dazu sind Spezialwerke wie etwa „Die Physik der Hochpolymeren“ notwendig. Die Kenntnis dieser Literatur wird vielmehr vorausgesetzt und eine Beschreibung gegeben, welche sich aus Gesichtspunkten ermöglicht, die eigene Arbeiten in letzter Zeit ergeben haben. Das ist einmal die Feststellung, daß die Kettenglieder einer Makromolekel sich nicht thermokinetisch beliebig bewegen können, sondern aus ihrer gegenseitig gekoppelten Bewegung eine stehende Welle auf der Makromolekel resultiert. Hinzu kommen die Ergebnisse über den Ordnungsgrad von kristallisiertem Polyäthylen, die Rückschlüsse auf die Molekelform ermöglichen, die Beschreibung eines makromolekularen Stoffes als eines Systems aus Ketten- und -mittelgliedern sowie die Maschenverteilungsanalyse eines vernetzten Polymeren.

Diese Befunde ergeben neue Gesichtspunkte, von denen aus die Gestalt der Makromolekel betrachtet werden kann, was im folgenden geschehen soll.

Allgemeine Systematik

I. Aufbau der Makromolekel aus Struktureinheiten

Eine Makromolekel ist aus einer sehr großen Zahl von Atomgruppen aufgebaut, welche regelmäßig wiederkehren. Es läßt sich also eine Struktureinheit finden, mit der als Baustein das gesamte makromolekulare System zusammengesetzt werden kann. Unter System seien dabei Ketten und Netze verstanden, auch die letzteren lassen sich stets aus Struktureinheiten aufbauen. Dabei ist natürlich nur selten die Struktureinheit mit den zur Polymerisation

oder Kondensation verwendeten Grundstoffen identisch.

Bekanntlich ist die Makromolekel bei thermischer Anregung nicht als Einheit anzusehen. Vielmehr schwingen Teile der Molekel — die thermokinetischen Einheiten — gegeneinander. Diese Schwingungseinheiten werden nur in den seltensten Fällen mit den Struktureinheiten identisch sein. Gerade deren Bewegungen sind aber für die Gestalt der Makromolekel ausschlaggebend, denn aus ihrer Konfiguration setzt sich die Gestalt der Makromolekel zusammen. Es soll trotzdem vorerst bei einer allgemeinen Systematik die Struktureinheit im Vordergrund der Betrachtung stehen und erst später auf den Einfluß der thermokinetischen Einheiten eingegangen werden.

II. Einteilung der Makromolekeln nach der Verknüpfung der Struktureinheiten

Die Makromolekeln lassen sich bei Betrachtung der Verknüpfungsweise ihrer Struktureinheiten in zwei große Klassen einteilen:

- Makromolekeln mit 1) hauptvalenzmäßig verbundenen Struktureinheiten,
- 2) nebenvalenzmäßig verbundenen Struktureinheiten.

Die erste Klasse umfaßt Makromolekeln, die durch eine chemische Reaktion entstanden sind; die Reaktionspartner werden dabei durch Hauptvalenzen miteinander verbunden. Der rückwärtige Ablauf der Reaktion gelingt nur bei sehr stark erhöhten Temperaturen, die Makromolekeln werden dann in den weitaus meisten Fällen zerstört und in Bruchstücke gespalten, die nicht mehr den Ausgangsprodukten entsprechen (Thermischer Abbau). Beim Schmelzen oder Auflösen in einer Flüssigkeit lösen sich die Makromolekeln als einheitlich zusammenhängende Individuen. Man bestimmt dann ein Molekulargewicht, welches das Gewicht der gesamten Makromolekel darstellt.

Makromolekeln mit hauptvalenzmäßig verbundenen Struktureinheiten haben alle Stoffe, die man heute schlechthin als „Hochpolymere“ bezeichnet, wie Polyvinyl-Produkte, Cellulose-Derivate, Kunstharze usw.

Die zweite Gruppe bezeichnet man am besten als „Gläser“, wie z. B. Kolophoniumglas, Silicatglas, Selenglas, glasiges Glycerin oder Trikresylphosphat usw. Gläser sind „Thermogelee“, aus Makromolekeln aufgebaut, die durch einen physikalischen Prozeß entstanden sind und deren Struktureinheiten durch Nebenvalenzen verbunden sind. Dem Charakter der Nebenvalenz entsprechend, lassen sich

daher diese Bindungen thermisch durch Erwärmung oder durch Lösungsmittelmolekeln auftrennen und wieder durch Abkühlung oder Verdunstung des Lösungsmittels zusammenfügen. Im geschmolzenen, flüssigen Zustand besitzen bei hoher Temperatur alle Mikromolekeln der zu glasiger Erstarrung fähigen Substanz Beträge an kinetischer Energie, welche die *van der Waals*che Wechselwirkungsenergie überschreiten. Bei Abkühlung beginnen in einem bestimmten Temperaturgebiet infolge der Energieverteilung einzelne, energieärmere, deren kinetische Energie also geringer ist als die Wechselwirkungsenergie, aneinander zu haften, sie „assoziieren“. Dabei werden bestimmte Anordnungen bevorzugt (z. B. Kettenstruktur beim Selen, Netze bei Silicatgläsern), so daß man die Assoziate von einer gewissen Größe ab ohne weiteres als Makromolekeln bezeichnen kann. Vielleicht tut man gut daran, diese Art von Makromolekeln im Gegensatz zu den durch Hauptvalenzbindungen zusammengehaltenen als „Assoziations-Makromolekeln“ zu benennen. Sie verursachen das Zähflüssigwerden der Schmelze und bewirken schließlich ihr Erstarren zum Glas, wenn sie ein Raumgerüst aufgebaut haben, in welchem die letzten, noch platzwechselfähigen Mikromolekeln eingeschlossen sind. Ein Glas ist also ein „Thermogel“. Der ganze Vorgang ist im Gegensatz zur chemischen Polymerisation, die ihre Partner durch Hauptvalenzen verknüpft, leicht durch einfache Temperaturerhöhung wieder rückläufig zu gestalten.

Löst man einen assoziations-makromolekularen Stoff, ein Glas, auf, so werden die Nebenvalezen gelöst und die Makromolekeln zerfallen wieder in Mikromolekeln. Man mißt daher bei einem aufgelösten Glas ein Mikromolekulargewicht, welches etwa den im leichtflüssigen, geschmolzenen Zustand auftretenden Bausteinen entspricht.

Natürlich gibt es noch zahlreiche Bindungen, die in ihrer Stärke zwischen der rein thermischen und der Hauptvalenzbindung liegen. Manche Eiweißmakromolekeln sind beispielsweise schon durch verschiedene p_{II} -Gehalte der Lösungen in kleinere Einheiten zerlegbar, während Hydroxyl-Gruppen oder Wasserstoff-Brücken eine so starke Zusammenhangskraft aufweisen können, daß sie fast Hauptvalenzen vortäuschen.

III. Einteilung der Makromolekeln nach dem geometrischen Aufbau

Beide Arten von Makromolekeln, thermisch oder chemisch aufgebaute, können als Ketten oder räumliche Netze, also Gerüststrukturen ausgebildet sein. Ein Raumnetz ist, im Gegensatz zur Kette, in seiner Gestalt weit mehr, bei hohen Vernetzungsgraden völlig, festgelegt. Es ist außerdem weniger gestaltveränderlich, da das Schlingungsvermögen, welches die Form einer Kette entscheidend beeinflusst, beim Netz fortfällt. Hingegen treten beim Netz wieder Probleme auf, wie die Weite der Maschen und ihre mengenmäßige Verteilung, die bei der Kettenmolekel unbekannt sind. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich bei der Betrachtung der Makromolekelgestalt, Ketten und Netze gesondert zu behandeln.

V. Einflüsse, welche die Gestalt der Makromolekel bestimmen

Es sind, wenn man äußere Kraftfelder, wie Strömung, Druck, Dehnung usw. nicht berücksichtigt, hauptsächlich drei Faktoren, welche die Gestalt der Makromolekel entscheidend beeinflussen:

- 1) Der Bau der Struktureinheit und damit der thermodynamischen Einheit,

- 2) Die Umgebung der Makromolekel, eigene oder fremde,
- 3) Die Temperatur.

Eine Kette hat verschiedene Gestalt, je nachdem, aus welchen Kettenatomen sie besteht. Entscheidend ist der Valenzwinkel. Ist die Kette aus C-Atomen aufgebaut, so hat sie die bekannte Zickzackform, während eine Kette aus Se-Atomen spiralig gebaut ist. Für Ketten oder Netze aus C-Atomen ist es von Bedeutung, wenn etwa alternierend dazwischen N- oder O-Atome eingebaut sind.

Weiterhin wird die Gestalt maßgeblich durch die Substituenten der Kettenatome beeinflusst; einige Substituenten bewirken eine Streckung, andere hingegen eine Schlingelung der Kette. Schließlich wird durch ihre regelmäßige oder statistisch verteilte Anordnung ein Kristallisationsvermögen mit resultierender großer Ordnung erleichtert oder erschwert. Die Umgebung der Makromolekel spielt bei Ketten die größte Rolle. Eine fremde Umgebung bedeutet in diesem Falle Einbettung in ein Lösungsmittel. In gelöster Form ist die Gestalt der Makromolekel am labilsten, wenngleich man ihr Verhalten kontinuierlich aus dem in der eigenen Umgebung ableiten kann.

Schließlich ist es selbstverständlich, daß die Temperatur als Gestaltsvariable in Frage kommt, sind es doch die Wärmebewegungen der thermodynamischen Einheiten, welche die Gestalt formen. Die Stärke und Art der Bewegungen und damit der Zustand sind aber eine Funktion der Temperatur. Es sollen im folgenden diese Faktoren genauer besprochen werden. Um bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit der Kombinationen eine oberflächliche Behandlung zu vermeiden, werden nur Ketten oder Netze, weniger Systeme als Beispiele gewählt.

Spezieller Teil

Ketten

1a) Ketten in eigener Umgebung

1) Der Einfluß der Temperatur auf die Gestalt

Es ist eine Eigenart der makromolekularen Stoffe, die einzig auf ihrer Größe beruht, daß sie in einem besonderen Aggregatzustand, dem Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur¹⁾“, vorkommen können. Der Existenzbereich dieses Zustandes liegt zwischen fest und flüssig. Während aber die Abgrenzung des flüssigen Zustandes vom festen bei kristallisationsfähigen Mikromolekeln sehr scharf ist (Schmelzpunkt), ist die Grenze zwischen fest und fixiertflüssig — der Einfrierbereich — weniger ausgeprägt. Der Einfrierbereich wird durch eine mittlere Temperatur charakterisiert, die Einfriertemperatur. Noch weitaus größer ist der Temperaturbereich des Überganges fixiertflüssigflüssig. Hier ist die Polymolekularität entscheidend. Auch ist die Fließtemperatur linear kettenlängenabhängig²⁾. Die Einfriertemperatur hingegen nähert sich einem Grenzwert. Bei der Einfriertemperatur ändern die thermodynamischen Einheiten der Makromolekeln ihre Bewegungsart; die Makromolekel als Ganzes bleibt lagefixiert. Bei der Fließtemperatur wird hingegen der Platzwechsel der Makromolekeln selbst möglich.

Für die Gestalt der Makromolekel ist von entscheidender Bedeutung, ob sie sich im festen, fixiertflüssigen oder flüssigen Zustand befindet, denn die Bewegungsmöglichkeiten der thermodynamischen Einheiten, aus denen die Gestalt resultiert, sind in den drei Zuständen unterschiedlich.

Geht man bei der Betrachtung vom festen Zustand aus, so steht z. B. bei Polyäthylenen und hochmolekularen

¹⁾ K. Ueberreiter, Z. physikal. Chem. (B) 46, 157 [1940]; (B) 45 361 [1940].

²⁾ K. Ueberreiter, Kolloid-Z. 102, 272 [1943].

Paraffinen fest, daß ihre Makromolekel eine langgestreckte Kette ist. Diese ist auch im amorphen Zustand keineswegs besonders stark geknäuelte, ist es doch unmöglich, äußerst hochpolymere Polyäthylene rein amorph zu erhalten. Selbst ein Schockkühlen durch Einblasen in flüssige Luft bleibt ergebnislos, wie Bild 1 zeigt. Sie haben ein hohes Kristallisationsvermögen. Es muß daher eine Kette, die

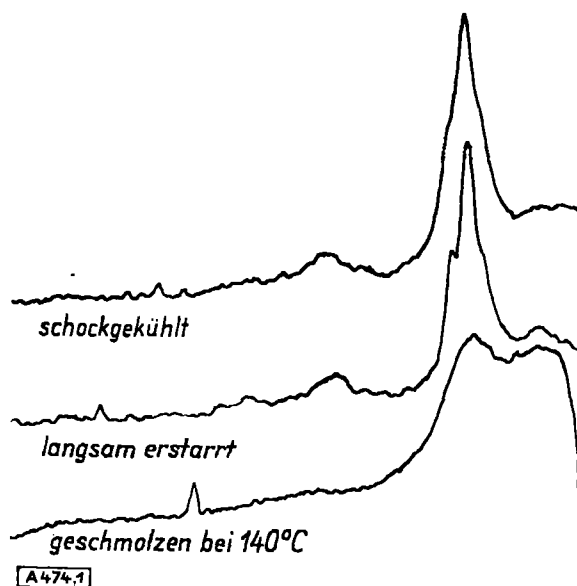


Bild 1
Röntgendiagramme von Polyäthylen

nur aus CH_2 -Gliedern besteht, auch im amorphen festen Zustand innerhalb gewisser Bereiche langgestreckt sein. Außerdem müssen die CH_2 -Gruppen die Neigung haben, über gewisse Strecken innerhalb der Kette in einer bestimmten Ebene zu liegen; sie möge Kettenebene heißen. Es ist deshalb zweckmäßiger, von „geschlängelten“ Makromolekeln zu sprechen als von geknäuelten.

Betrachtet man die Bewegungen der CH_2 -Gruppen im festen amorphen Zustand in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so ergeben sich durch die Verlängerung der Kette wichtige Folgerungen für deren thermische Bewegung. Man nehme das Kälottenmodell einer Makromolekelkette. Es ist sehr lehrreich, sich hieran die thermische Bewegung der Kettenglieder klarzumachen. Schon in der normalen Flüssigkeit und noch mehr im festen Körper ist die Bewegung einer Molekel eng gekoppelt mit der ihrer Nachbarn. In der Makromolekel ist die Bewegung eines Kettengliedes ohne Mitbewegung seiner Nachbarglieder unmöglich. Hält man die Nachbaratome eines Kettenatoms fest, dann ist dieses völlig bewegungsunfähig. Trotzdem treten thermische Bewegungen der Kettenglieder in geringem Maße unterhalb der Einfriertemperatur, in großem oberhalb derselben auf. Die Bewegungen müssen Schwingungen sein, da freie Rotation ausgeschlossen ist. In einer Makromolekel muß sich daher der momentane Schwingungszustand benachbarter thermokinetischer Einheiten äußerst ähneln, d. h. die momentane Schwingungsrichtung und Länge (Betrag) der nächsten Nachbarn können sich nur äußerst geringfügig unterscheiden. Auf diese Weise kommt eine große Beweglichkeit ohne Beanspruchung der Valenzwinkel zustande. Die Molekel wird infolge dieser gekoppelten Bewegungen von einer Welle durchlaufen. Es ergibt sich die Frage nach der Art dieser Welle und nach der Lage der Schwingungsknoten. Zur Frage der Schwingungsknoten muß man die Endglieder der Kette betrachten. Diese genießen eine größere Bewegungsfreiheit —

freie Drehbarkeit —, von einem Behinderungspotential abgesehen. An diesen Stellen werden daher bevorzugt Maximalbeträge thermischer Energie vorkommen. Für die Wellenbewegung auf der Kette bedeutet dieser Befund, daß an den Enden der Kette sich Schwingungsbäuche befinden. Es wird sich eine stehende Welle auf der Makromolekel ausbilden³⁾. Die Schwingungsknoten sind dabei diejenigen Punkte, welche im Bereich der Flüssigkeit mit fixierter Struktur die Struktur festlegen, im Bereiche der Flüssigkeit aber die Stellen, welche beim Platzwechsel über Potentialschwellen gehoben werden müssen⁴⁾. Die momentanen Bewegungen der Kettenglieder unterscheiden sich wie geschildert durch Betrag und Richtung der Schwingung. Beide haben eine Rückwirkung auf die gesamte Kette. Bei Elongationsunterschieden, aber gleicher Schwingungsrichtung, entsteht eine Wellenbewegung in einer Ebene; die Molekel wird einem Bande ähneln, die Konfigurationsänderung der Kettenglieder bleibt gering. Bei Änderung der Schwingungsrichtung hingegen werden große Energiebeträge erforderlich, denn dadurch wird die Kette geschlängelt und somit verkürzt; es tritt eine größere Konfigurationsänderung der Kettenglieder ein. Diese werden sich daher unterhalb der Einfriertemperatur nur durch den Betrag der Schwingung, oberhalb derselben noch durch die Schwingungsrichtung unterscheiden. An der Einfriertemperatur wird also eine Drillschwingung erzeugt, wie diese Art von Schwingung mit unterschiedlicher Schwingungsrichtung der Kettenglieder genannt werden soll⁵⁾. Der wegen der Konfigurationsänderung der Kettenglieder bei den Drillschwingungen erforderliche erhöhte Energiebedarf ist an einem Sprung der spezifischen Wärme in dem Einfriergebiet erkenntlich.

Die Drillschwingungen setzen die zwischenmolekulare Kopplung der Kettenglieder herab, was sich in einer Abnahme der Temperaturleitfähigkeit auswirkt. Auch die Wärmeleitfähigkeit wird davon berührt, wie bereits früher gezeigt werden konnte³⁾. Die Gestalt der Makromolekelkette wird also unterhalb der Einfriertemperatur einem geschlängelten Bande, oberhalb derselben einem geschlängelten Schlauche ähneln.

Nach dieser Betrachtungsweise wären die statistischen Fadenelemente⁶⁾ als Abstände von Knoten zu Knoten anzusehen. Ihre Länge ergibt einen Eindruck von der Stärke der Ausbildung der Welle.

2) Der Einfluß der Substituenten auf die Gestalt

Substituenten der Kettenglieder, welche die Drillschwingung erleichtern, werden gestaltverändernd wirken. Das wurde früher „Innere Weichmachung“ genannt⁶⁾. Wenn beispielsweise die Polyäthylen- CH_3 -Seitengruppenzahl erhöht wird, so wird es immer weicher, schließlich entsteht ein Kautschuk. Die seitlichen Substituenten schwächen die Direktionskraft der Kettenglieder und erleichtern durch ihre Schleuderwirkung die Anregung der Drillschwingung; die Gestalt der Makromolekel wird stärker geschlängelt. Andere Substituenten hingegen versteifen durch Dipolwechselwirkung die Kette, erschweren die Anregung der Drillbewegung und verstärken auf diese Weise die mehr oder minder gestreckte Gestalt der Makromolekel. Bei stark orientierender Wirkung des Substituenten ist schließlich die Drillbewegung überhaupt nicht mehr unterhalb der Zersetzungstemperatur anregbar, die Schlängelung wird minimal (Cellulose usw.).

³⁾ K. Ueberreiter u. S. Nens, ebenda 123, 92 [1951].

⁴⁾ K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, ebenda 126, 140 [1952].

⁵⁾ H. Kuhn, J. Colloid Sci. 6, 336 [1950]. S. auch die Arbeiten von W. Kuhn u. H. A. Stuart.

⁶⁾ K. Ueberreiter, diese Ztschr. 53, 247 [1940].

3) Gestalt vom Bau der Struktureinheit abhängig

Die Frage des Baues der Struktureinheit ist eigentlich indirekt mit der Substituentenfrage verknüpft, jedoch spielt bei letzterer die Regelmäßigkeit der Anordnung selbst keine Rolle. Die Regelmäßigkeit des Aufbaues der Struktureinheit hingegen ist insofern wichtig, als dadurch zwei Klassen unterschieden werden können: die stets amorphen und die kristallisierbaren Polymeren. Teilweise kristalline Polymere haben Bereiche, in denen sie langgestreckt in höchster Ordnung vorliegen, und auch die amorphen Zwischenbereiche sind durch den Kristallisationsvorgang gestreckt und dadurch höher geordnet als in einem amorphen Stoff. Durch ihre starke Einspannung an den Enden ist eine Drillwelle auf ihnen thermisch nicht mehr anregbar, so daß auch diese Bereiche langgestreckter sind, als wenn ihre Enden frei wären. Der Ordnungsgrad eines kristallisierbaren Polymeren wurde bei Polyäthylen durch Volumenmessungen festgestellt⁷⁾. Die Ordnung sinkt stark mit dem Molekulargewicht. Polyäthylene enthalten nämlich in bestimmten, statistisch verteilten Abständen CH_2 -Seitengruppen, Stellen also, an denen wie an den Endgruppen bei größeren Kettenlängen, die schon drillschwingen, keine Kristallisation einsetzen kann. Die Länge der kristallisationsfähigen Zwischenteile nimmt mit abnehmendem Molekulargewicht stark ab und die Zahl der kristallisationsunfähigen Stellen zu, weshalb der Ordnungsgrad abnimmt.

Auch durch die Schlängelung der Kette infolge der Drillschwingungen tritt eine Herabsetzung der Kristallisationsmöglichkeit ein. Die langen Ketten erreichen deshalb asymptotisch einen weit unter völliger Ordnung liegenden Ordnungsgrad, obgleich bei ihnen die Zahl der Seitengruppen und Endglieder verschwindend gering wird. Die langen Ketten sind ineinander verschlungen und bilden Schlaufen, in denen Kristallisation nicht möglich ist.

1b) Ketten in fremder Umgebung

a) Makromolekulare Stoffe als binäre Systeme

Durch Messungen des Volumens und der Einfriertemperatur einer homologen Reihe von Makromolekeln findet man, daß sich diese Reihe zur Beschreibung ihrer kolligativen Eigenschaften als ein binäres System aus Mittel- und Endgliedern auffassen läßt⁸⁾. Die Endglieder haben ein größeres Ausdehnungsvermögen als die Mittelglieder, sie besitzen freie Drehbarkeit, die Mittelglieder können nur drillschwingen. Die Einfriertemperatur des reinen Mittelgliedstoffes ist der Grenzwert, dem sich die homologe Reihe bei sehr hohen Kettenlängen nähert. Die Anzahl der Endglieder kann dann vernachlässigt werden. Die Einfriertemperatur des reinen Endgliederstoffes ist die des Dimeren, das nur aus Endgruppen besteht. Man kann die Einfriertemperaturen für jedes Molekulargewicht, das eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung aus Mittel- und Endgliedern aufweist, berechnen. Es ergibt sich, daß eine geringfügige Einfriertemperaturerniedrigung eintritt⁹⁾. An den Enden der Kette befindet sich stets ein Schwingungsbauch. Die Endgruppe wirkt dadurch etwas stärker, erleichtert in überhöhtem Maße die Schlängelung der Kette und setzt dadurch die Einfriertemperatur, welche von der jeweiligen Erschwerung dieser abhängt, stärker herab.

Ein makromolekularer Stoff macht sich gewissermaßen durch seine Endglieder weich; zu den Begriffen „innere“

und „äußere“ Weichmachung kann noch sinnvoll der Ausdruck „Selbstweichmachung“ hinzugefügt werden⁹⁾.

β) Lösungsmittelmolekeln als Ersatz für Endgruppen

Mit Lösungsmittelmolekeln äußerlich weichgemachte makromolekulare Stoffe zeigen einen Gang der Einfriertemperatur, welcher dem einer homologen Reihe, erzeugt durch Endgruppen, ähnelt. Die Lösungsmittelmolekel, welche sich leicht beweglich und platzwechselfähig zwischen zwei Makromolekeln befindet, wirkt dort wie eine Endgruppe. Mit steigender Zahl von Lösungsmittelmolekeln tritt also eine scheinbare Herabsetzung der Kettenlänge des makromolekularen Stoffes auf, als ob Endgruppen in gleicher Anzahl vorhanden wären.

In der Wirkung gibt es zwei Extreme mit allen Zwischenstufen:

- 1) Die Wirkung der Lösungsmittel ist gleich dem der Endgruppe.
- 2) Die Wirkung der Lösungsmittelmolekel ist geringer als die der Endgruppe.

Weichmachungsmittel, die der Endgruppe gleichen, wie das Dimere oder Monomere oder die Glieder der homologen Reihe, wirken wie Endgruppen, die zugesetzt wurden. Das ist aus Messungen von verschiedenen Mischungen am Polystyrol bewiesen⁹⁾. Die Endglieder verhalten sich „ideal“, andere Weichmacher „real“. Die einen werden daher mit „Molenbrüchen“, die anderen mit „Aktivitäten“ berechnet.

γ) Einfluß der Endgruppen auf die Makromolekelgestalt

Die Endgruppenanzahl ist wichtig für die Gestalt der Makromolekel von Kautschuk und Thermoplasten. An der Endgruppe befindet sich ein Schwingungsbauch, wenn die Mittelglieder zu thermokinetischen Einheiten geworden sind, der Stoff also „echt“ und nicht nur „thermisch“ makromolekular ist. Das ist von einer bestimmten Kettenlänge an der Fall. Die Zahl der Schwingungsbäuche oder Knoten ist daher kettenlängenabhängig, und zwar nimmt sie mit steigender Kettenlänge zu. Das bedeutet aber, die kürzeren Makromolekeln sind stärker geschlängelt als die langen.

δ) Festfrieren der Makromolekel

Für die Untersuchung der Gestalt der Makromolekel im Lösungsmittel geben Viscositätsmessungen einige Hinweise. Die sich schlängelnde Riesenmolekel, welche durch Haften an ihresgleichen eine sich zeitlich verändernde Gerüststruktur aufbauen kann, erfordert Korrekturen am *Staudingerschen* Viscositätsgesetz. Man kann daraus den Grad der Schlängelung abschätzen.

Bei kristallisierbaren Makromolekeln besteht aber eine weitere Möglichkeit, ihre Gestalt im Lösungsmittel zu bestimmen: Es muß versucht werden, die gelösten Makromolekeln in ihrer augenblicklichen Lage festzufrieren. Das ist am System Polyäthylen-Naphthalin geschehen¹⁰⁾. Man kann natürlich auch jedes andere Lösungsmittel nehmen, nur muß man bei Polyäthylen besonders hochsiedende nehmen, um durch hohe Temperaturen ein völliges Lösen zu erreichen. Das läßt sich durch Molekulargewichtsbestimmungen nachprüfen. Schreckt man die Lösung ab, dann kristallisiert das Naphthalin innerhalb unmeßbar

⁷⁾ K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, *Kolloid-Z.* 128, 125 [1952].
⁸⁾ K. Ueberreiter u. G. Kanig, *Z. Naturforsch.* 6a, 551 [1951].

⁹⁾ K. Ueberreiter u. G. Kanig, *J. Colloid Sci.*, im Druck.
¹⁰⁾ Wird demnächst veröffentlicht.

kurzer Zeit aus, und die Makromolekeln liegen fest. Volumenmessungen ergeben Kurven, welche zwei deutlich voneinander verschiedene Schmelzpunkte in allen Lösungen aufweisen, der Schmelzpunkt des mikromolekularen Naphthalins und des makromolekularen Polyäthylens. Das bedeutet zweierlei wichtige Ergebnisse:

- 1) Der Schmelzmechanismus von Mikromolekeln unterscheidet sich von dem der Makromolekeln.
- 2) Die Makromolekeln sind in Lösung geschlängelt.

Die Unterschiede des Schmelzmechanismus werden an anderer Stelle ausführlich erörtert¹¹⁾. Die Folgerung auf eine langgeschlängelte Gestalt beruht auf der Tatsache der zwei Schmelzpunkte. Die Makromolekeln müssen sogar noch in einer 10proz. Lösung ein sich zeitlich änderndes Gerüst aufgebaut haben. Das können sie nur, wenn sie nicht als Knäuel in Form großer Kugeln vorliegen. Derartige Kugeln schwämmen im Naphthalin ohne gegenseitige Berührung. Besteht jedoch ein Gerüst aus geschlängelten Molekeln, so werden Bereiche von aneinanderliegenden (assoziierten) Makromolekelstücken vorliegen, welche bei Abkühlung gittermäßig einschnappen können. Der Hinweis auf die geschlängelte Gestalt gilt wahrscheinlich auch für nicht kristallisierbare Makromolekeln. Hier können allerdings Substituenten oder Ionenladungen bei polaren Gruppen sekundär stärker schlängelnd wirken.

Netze

a) Polydictyalität

Die Gestalt vernetzter Polymeren ist insofern leichter zu behandeln, als sich bei ihnen geometrischer Aufbau weitgehend mit dem gestaltlichen deckt. Die thermischen und die Umgebungseinflüsse sind bei ihnen infolge der durch die Vernetzung hervorgerufenen größeren Starrheit des Systems weitgehend geringer und bei hohen Vernetzungsgraden völlig zu vernachlässigen.

Es sollen jetzt am Beispiel des Systems Styrol-Divinylbenzol die Einflüsse der Vernetzung besprochen werden, jedoch gilt das Gesagte für alle vernetzten Polymeren, Harze usw. Zweckmäßig wählt man als Struktureinheiten solche, die C-Atome als Einheiten enthalten, was einen Vergleich mit anderen Polymeren erleichtert¹²⁾. Zur Beschreibung der Netzstruktur ist als erster Begriff die Maschenweite zu definieren; sie sei der Abstand von Querverbindung zu Querverbindung wie in einem gewöhnlichen Netz. Dieser Abstand läßt sich mathematisch durch die Molenbrüche des Styrols und Divinylbenzols ausdrücken. Die Maschen werden infolge statistischer Verteilung der vernetzenden Komponente nicht von einheitlicher Länge sein. Es wird vielmehr eine Mischung von kleinen und großen Maschen auftreten, die um einen häufigsten Wert streuen. Dieser Erscheinung wurde in Analogie zur Polymolekularität der Name Polydictyalität gegeben. Die Maschenhäufigkeitsfunktion, welche über die Anzahl der Maschen bei den einzelnen Maschenweiten Auskunft gibt, kann aus Volumen/Temperaturkurven berechnet werden¹²⁾.

¹¹⁾ Wird demnächst veröffentlicht in Kolloid-Z.

¹²⁾ K. Ueberreiter u. G. Kanig, J. Chem. Physics 18, 399 [1950].

b) Einfluß der Umgebung

1) Eigene Umgebung: Temperatur

Die Maschen des Netzes sind thermisch um so schwerer erregbar, je kürzer sie sind, da das Schlängelungsvermögen durch die Endpunktfixierung behindert ist. Das Ansteigen der Einfriertemperatur mit abnehmender Maschenweite kann bei Divinylbenzol-vernetzten Polystyrolen durch die Formel

$$T_g = \frac{586}{Ma} + 82^\circ\text{C}$$

beschrieben werden¹²⁾. Hierbei ist 82 °C die Einfriertemperatur des unvernetzten Polystyrols, T_g die Einfriertemperatur des Netzes der Maschenweite Ma . Die Gestalt der Makromolekel wird durch die Drillschwingungen wenig verändert, da sie, wie der geringer werdende Ausdehnungskoeffizient zeigt, nur noch eine geringe Änderung der Konfiguration hervorrufen. Das Netz wird durch die Drillschwingungen nur geometrisch ähnlich zusammengezogen. Infolge der räumlichen Vermaschung ist die Gestalt an sich restlos fixiert und keinerlei Nachwirkungserscheinungen zugänglich.

Es ist möglich, aus Volumenmessungen Anhaltspunkte über die Gestalt der Maschenverteilungsfunktion zu gewinnen. Das Ausmaß der Polydictyalität ist dadurch ersichtlich. Die Ergebnisse für eine Reihe vernetzter Polystyrole lassen sich nach einer Gauss-Verteilungsfunktion beschreiben. Danach ist die Maschenhäufigkeit dn_{Ma} im Intervall dMa

$$dn_{Ma} = h(Ma)dMa = \frac{n_{Ma}}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(Ma-Ma_{max})^2}{2\sigma^2}\right) dMa.$$

Es stellt sich beim System Styrol-Divinylbenzol heraus, daß alle Netze verschiedener Maschenweite um $\bar{\sigma} = 1,7$ herum schwanken. Die Polydictyalität, der Aufbau der Netze, ist also verhältnismäßig gleichmäßig. Das Ergebnis ist insofern wichtig, als es die Gestalt einer vernetzten Makromolekel zu analysieren gestattet, was mit anderen Hilfsmitteln besonders infolge der völligen Unlöslichkeit der Substanz schwer möglich ist.

2) Fremde Umgebung

Die Schaffung einer Fremдумgebung ist in Raumnetzen nur bis zu einem geringen Vernetzungsgrad möglich, der an starke Verzweigung grenzt. Bei ihm kann noch eine harmonikaähnliche Aufweitung der Netzstruktur eintreten. Löslichkeit ist nicht mehr möglich. Die Gestalt einer derart begrenzt gequollenen Makromolekel wird dann einer nicht gequollenen weitgehend geometrisch ähnlich sein.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, Einflüsse, welche die Gestalt der Makromolekel steuern, systematisch zu analysieren.

Der größeren Klarheit wegen wurden nur die Extremfälle ausführlich behandelt und die Zahl der Beispiele begrenzt. Nur eine Betrachtung von vielen Standpunkten aus kann das Problem einer Klärung näherbringen.

Eingeg. am 11. Juni 1952 [A 474]