

Einen wesentlich günstigeren Gang des Trenneffektes mit dem Molekulargewicht erreicht Vortr. durch eine turbidimetrische Lösetitration, die sich einer Fällungtitration anschließt. Das Lösegleichgewicht wird bei weitem schneller erreicht als sich neue Phasen bei der Fällung bilden. Eine apparative Anordnung zur Trübungstitration wird beschrieben.

Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

H.-G. Elias und U. Gruber, Zürich (Schweiz)

Der kritische Volumenbruch φ_{crit} des Fällungsmittels [9], der bei der Fällungspunkt-Titration durch Extrapolation auf eine Polymer-Konzentration von 100 % erhalten wird, hängt bei Copolymeren ohne Wechselwirkung zwischen benachbarten, unterschiedlichen Gruppen linear von der mittleren Zusammensetzung der Copolymeren ab (Messungen an Copolymeren von Styrol mit p-Isopropylstyrol sowie an Cokondensaten aus aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren und Polyäthylenglykol mit Molekulargewichten zwischen 150 und 40000). Der Molekulargewichtseinfluß ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Die Meßwerte werden nicht durch eine Langkettenverzweigung beeinflußt (Untersuchungen an Ppropfcopolymeren von Methylmethacrylat auf Poly-p-isopropylstyrol). 1 Gew.-% Unipolymeres im Copolymeren läßt sich noch erkennen. Bei Copolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat wurde eine lösungsmittelabhängige Wechselwirkung zwischen der CH_3O -Gruppe des Methylmethacrylates und dem Phenylrest des Styrols beobachtet. Diese Wechselwirkung erkennt man an der Nicht-Linearität der Beziehung zwischen φ_{crit} und der Zusammensetzung der Copolymeren sowie am Auftreten eines neuen Resonanzsignals im Protonen-Resonanz-Spektrum.

Eichung einer Baker-Williams-Kolonne über Ultrazentrifugennmessungen

K. F. Elgert und K. H. Ebert, München

Bei Untersuchungen über die Kinetik der enzymatischen Dextranbildung sollten die entstandenen Produkte auf einer Baker-Williams-Kolonne fraktioniert werden, um Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung zu ziehen. Da die Probenmenge nur max. 200 mg betrug, konnten die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen nicht nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

Eine quantitative Beziehung zwischen den Fraktionierkurven und der Molekulargewichtsverteilung ergab sich, als die Molekulargewichtsverteilung zweier Dextranproben mit den Verteilungsfractionen aus der Analyse der Konzentrationsgradienten von Ultrazentrifugennmessungen verglichen wurde. Für einen Molekulargewichtsbereich bis etwa 100000 wurde so eine lineare Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Fällungsmittelgehalt des Eluiermittels der Fraktion gefunden.

Ultrazentrifugenuntersuchungen im Dichtegradienten

H. A. Ende, Durham, N.C. (USA)

Seit Einführung der Dichtegradientmethode durch Meselson, Stahl und Vinograd [10] im Jahre 1957 ist diese auf zahlreiche Probleme in der Biochemie angewendet worden. Synthetische Hochpolymeren sind erstmals von Bresler, Pyrkov und Frenkel [11] sowie unabhängig von Buchdahl, Ende und

[9] H.-G. Elias, Makromolekulare Chem. 50, 1 (1961).

[10] M. Meselson, F. W. Stahl u. J. Vinograd, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 581 (1957).

[11] S. E. Bresler, L. M. Pyrkov u. S. Y. Frenkel, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 2, 216 (1960).

Peebles [12–14] mit dieser Methode untersucht worden. Nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Dichtegradienten-Zentrifugierung wird an einigen Beispielen die breite Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Untersuchung von synthetischen Hochpolymeren demonstriert. So ist es möglich, Mikrogele in Polymeren nachzuweisen und deren Molekulargewichte abzuschätzen [13]. Taktische Polymere können im Dichtegradienten voneinander getrennt werden [14]. Aus der Konzentrationsverteilung des Polymeren in der Zentrifugierzelle lassen sich Molekulargewichtsdurchschnitte [15] (z. B. M_w/M_n) von Homopolymeren und Zusammensetzungeverteilungen in Copolymeren bestimmen [16]. Die Brauchbarkeit der Methode für die Untersuchung von Ppropfpolymeren wird am Beispiel eines Celluloseacetat-Polystyrol-Ppropfpolymeren gezeigt [17].

Neuere Untersuchungen über die Struktur und Rekristallisation von hochpolymeren Einkristallen

E. W. Fischer, Mainz

Die aus verdünnten Lösungen hergestellten Einkristalle verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie die massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren. So haben Röntgen- und Dichtemessungen gezeigt, daß der amorphe Anteil der Einkristalle von Polyäthylen und Polyoxymethylen 15 bis 25 % beträgt in Übereinstimmung mit den Werten an schmelzkristallisiertem Material. Auch aus Kernresonanzmessungen folgt, daß in diesen sogenannten Einkristallen Bereiche mit beträchtlicher Fehlordnung enthalten sein müssen. Beim Anquellen mit protonenfreiem Lösungsmittel tritt schon bei Raumtemperatur eine bewegliche Komponente auf; ihr Anteil ist um so größer, je niedriger die Kristallisations temperatur war. Berücksichtigt man andererseits den elektronenmikroskopisch nachgewiesenen lamellaren Aufbau des schmelzkristallisierten Polyäthylen, so besteht kein Anlaß, grundsätzlich verschiedene Strukturen für die beiden Fälle anzunehmen.

Das Verhalten der Einkristalle im Schmelzbereich stimmt ebenfalls weitgehend mit dem des massiven Polymeren überein. In beiden Fällen werden Rekristallisationsvorgänge und partielles Schmelzen beobachtet. Daher kann man die Untersuchungen an Einkristallen zur Deutung der Erscheinungen bei schmelzkristallisiertem Material heranziehen, wobei die Unsicherheiten bezüglich der Größe und des Aufbaus der Kristallite wegfallen. Dilatometer- und Kernresonanzmessungen zeigen, daß das Verhalten im Schmelzbereich als Überlagerung zweier Vorgänge erklärt werden kann: Erstens nimmt die Dicke der Grenzflächenschicht zwischen den Kristalliten mit der Temperatur zu, wobei gleichzeitig Gitterfehlstellen ausheilen, zweitens wachsen die Kristallite in Kettenrichtung an, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Aufklärung der inneren Rotationen des Polyäthylen durch Untersuchung niedrigmolekularer Modellsubstanzen

K. H. Illers, Ludwigshafen

Die Untersuchung niedrigmolekularer Modellsubstanzen verspricht eine Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den beiden Relaxationsprozessen (α und γ) des Polyäthylen, definierten Molekülbewegungen und der morphologischen

[12] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. physic. Chem. 65, 1468 (1961).

[13] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C I, 143 (1963).

[14] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C I, 153 (1963).

[15] H. A. Ende u. J. J. Hermans, J. Colloid Sci. 17, 601 (1962); J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer. Sci. C I, 161 (1963).

[16] J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer Sci., im Druck.

[17] H. A. Ende u. V. Stannett, J. Polymer Sci., im Druck.

Struktur. Zu diesem Zweck wurden die inneren Rotationen in den n-Paraffinen C₅–C₄₂, den linearen Alkoholen C₁–C₂₀ und einigen verzweigten Alkoholen im Bereich des festen Zustandes bei Sub-Audiofrequenzen (z. B. 1 Hz) untersucht. Dabei ergeben sich folgende Resultate:

- Bei sämtlichen n-Paraffinen >C₄ treten zwei Absorptionen auf, die sich bei gegebener Frequenz mit steigender Zahl der C-Atome zu höheren Temperaturen verschieben und sich auf den Wert für lineares Polyäthylen extrapoliieren lassen.
- Bei allen linearen Alkoholen >C₂ tritt ebenfalls der Tieftemperatur-(γ)-Prozeß, jedoch kein α-Prozeß, auf. Der γ-Prozeß ist im vollständig amorphen und im kristallinen Zustand vorhanden.
- Es läßt sich zeigen, daß der γ-Prozeß durch das Einfrieren des Rotationsisomeren-Gleichgewichts zustande kommt.
- Der Hochtemperatur-(α)-Prozeß wird vermutlich durch gehinderte Rotation des gesamten Moleküls um seine Längsachse innerhalb der Kristallite verursacht und findet im Polyäthylen innerhalb der Lamellen statt.

Über Phasenerscheinungen in vernetzten Gelen

O. Wichterle und D. Lim, Prag (Tschechoslowakei)

Gele, die durch Polymerisation von mehrfunktionellen Monomeren in Gegenwart von Lösungsmitteln entstehen, können entweder optisch homogen sein oder heterogene Struktur haben. Die Art der makroskopischen Heterogenität (Schaum, Schwamm oder Fällung) und der Dispersionsgrad des Gels werden durch Lösungsmittel, Konzentration des Monomeren und Vernetzungsgrad gegeben.

Eingehend wurde die Phasentrennung bei der Polymerisation von wassergelöstem Äthylenglykolmethacrylat untersucht, das durch Zusatz von Glycoldimethacrylat vernetzt wurde. Aus diesen Lösungen können außer den homogenen Gelen auch die drei typischen heterogenen Strukturen dargestellt werden. Die globulare Struktur des schwammartigen Polymeren, welches sich aus verdünnten Lösungen ausscheidet, deutet darauf hin, daß schon im Gebiet der scheinbar homogen verlaufenden Polymerisation wahrscheinlich eine vorläufige Phasentrennung zustande kommt.

Die Kinetik der dreidimensionalen Polymerisation in Lösung wurde an Methacrylsäureestern des Diäthylenglykols untersucht. Erwartungsgemäß findet man einen starken Trommsdorff-Effekt schon bei verhältnismäßig niedrigem Umsatz. Der Ordnungsgrad dieser Polymerisation (bezogen auf die Monomerenkonzentration) in wässriger Lösung ist überraschend niedrig (0,5 bis 0,6).

Die Unzulänglichkeit der heutigen Polymernetztheorien für Celluloseacetat-Gele, die durch Vernetzung in Lösung hergestellt worden sind

B. Mukherji und W. Prins, Delft (Holland)

Die von James und Guth, Flory und Wall sowie Hermans [18] entwickelten Polymernetztheorien führen zu unterschiedlichen Vorstellungen über die Quellung von Gelen, die durch chemische Vernetzung in Lösung hergestellt worden sind.

Zur Prüfung der Theorien vernetzten Vortr. Cellulosediacetat mit Dianisidin-diisocyanat in Dioxan (jeweils in verschiedenen Konzentrationen). Der Vernetzungsgrad des Polymeren wurde durch Reaktion der nicht umgesetzten Isocyanatgruppen mit ¹⁴C-markiertem Methanol bestimmt und der Quellungsgrad in Dioxan und Methylacetat gemessen. Außerdem wurde die Änderung des Quellungsgrades bei der Entquellung des Polymeren in Cellulosediacetat-Lösung in Dioxan und Methylacetat bestimmt. Die Aktivitäten der Lösungen wurden osmometrisch festgelegt.

[18] Siehe z. B. A. J. Staverman in: Handbuch der Physik. Springer Verlag, Berlin 1962, Teil XIII, S. 432.

Aus den Meßwerten ließ sich nach den bekannten Theorien der Vernetzungsgrad berechnen; es ergaben sich viel weniger Netzpunkte als aus dem gemessenen Vernetzungsgrad abgeleitet werden kann. Man muß also schließen, daß die bekannten Theorien für in Lösung vernetzte Gele unzulänglich sind. Die Befunde können durch die Annahme erklärt werden, daß die räumlichen Verhältnisse den Polymerketten im Netz eine nicht-gaußsche Verteilung aufdrängen. Der Ansatz

$$\omega(x) = C \cdot x^n \exp(-bx^2)$$

(und gleiche Ausdrücke für y und z) ergibt, daß n systematisch bei den verschiedenen Gelen variiert, also von der Topologie der Netzwerke abhängt.

Strukturviscosität und molekulare Struktur

M. Hoffmann, Leverkusen

Die wahre Viscosität η strukturviscoser Flüssigkeiten nimmt mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle G (oder wachsender Schubspannung τ) von ihrem Maximalwert η_a auf ihren Minimalwert η_e ab, und zwar so, daß $100(\ln \eta - \ln \eta_e)/(\ln \eta_a - \ln \eta_e)$ auf Wahrscheinlichkeitspapier gegen $\ln G$ aufgetragen eine Gerade der Neigung h liefert und bei $G_w = \tau_w / \sqrt{\eta_a / \eta_e}$ den Wert 50 erreicht. h ist stets und η_a / η_e ist oft, besonders bei unverdünnten Polymeren, temperaturunabhängig; τ_w scheint T °K proportional zu sein.

η_a / η_e : In Schmelzen tritt Strukturviscosität erst bei Molgewichten oberhalb des kritischen Molgewichtes M^* auf, dem der bekannte Knick der $\log \eta_a / \log M$ -Kurve zugeordnet wird. Die $\log \eta_a / \log M$ -Kurve hat keine Knickstelle, so daß für Polystyrol ($\log \eta_a / \eta_e \approx 1,5 \log(M/M^*)$) in konzentrierten Lösungen (in guten Lösungsmitteln oder gleichartigen Polymeren des Molgewichts $M \ll M^*$) nimmt $\log(\eta_a / \eta_e)$ nur langsam, nämlich mit $\approx \varphi^{0,3}$, ab, wobei φ die Konzentration in ml/ml ist. Die Strukturviscosität verschwindet schneller, wenn M^*/φ sich dem Molgewicht des Gelösten nähert. In verdünnten Lösungen ist

$$\ln(\eta_a / \eta_e) = 10^{-2} \cdot \varphi^{4/3} \cdot [\ln(\eta_a / \eta_{\varphi=0}) / \varphi]^{1,83}$$

nahezu unabhängig von der chemischen Natur, einer geringen Verzweigung und dem Molgewicht ($\gg 10 M^*$). Allein die Viscositätszahl und die Konzentration bestimmen dann die Strukturviscosität.

τ_w : Bei Schmelzen ist τ_w unabhängig vom Molgewicht und nur bei $M \approx M^*$ etwas größer. In konzentrierten Lösungen (oder Polymergemischen) ist $\tau_{w,\varphi} = \tau_{w,1} \cdot \varphi^2$, in verdünnten Lösungen $\tau_{w,\varphi} \approx (A/M) \cdot \varphi^{0,5}$, wobei A unter anderem vom Lösungsmittel abhängt. Der Übergang von der einen Konzentrationsabhängigkeit zur anderen erfolgt bei um so höherem φ, je kleiner M ist. Die Größenordnung von τ_w entspricht dem elastischen Modul des Pseudonetzwerkes, das durch Verhakungen der Polymermoleküle gebildet wird, und dessen Netzbogenlänge (bei φ = 1) $M^*/2$ beträgt. Die sehr verschiedenen $\tau_{w,1}$ chemisch verschiedener Polymerer werden nahezu gleich, wenn man auf gleiches Grundmolgewicht umrechnet. Hieraus ergibt sich die Wirkung einer strukturellen Kurzkettenerverzweigung.

h: In Schmelzen sinkt h mit wachsendem M, ebenso mit wachsender Menge an Molekülen mit $M < M^*$. In verdünnten Lösungen von Fraktionen ist h oft etwa 0,4.

Erhitzen, Cyclisieren und andere Reaktionen dieses Typs erhöhen die Strukturviscosität von Polydienen unterhalb $\tau = 10^6$ dyn/cm² stark, wenn ihre Viscositätszahl noch kaum beeinflußt ist. Mit Butyl-Li und Trichlormethylbenzol hergestellte einheitliche verzweigte Polybutadiene [19] und Polystyrole zeigen, daß ein langkettiger Seitenzweig pro Molekül das Fließverhalten nicht stark beeinflußt.

[19] Hergestellt von G. Pampus, Leverkusen.