

Struktur. Zu diesem Zweck wurden die inneren Rotationen in den n-Paraffinen C_5 – C_{20} , den linearen Alkoholen C_1 – C_{20} 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 $> C_4$ 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 $> C_2$ 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 Glykoldimethacrylat 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 ^{14}C -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 $T^\circ K$ 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 $M \leq M^*$) 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

$$\ln (\eta_a / \eta_e) = 10^{-2} \cdot \varphi^{4/3} \cdot [\ln (\eta_a / \eta_e)_0 / \varphi]^{1,83}$$

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 $\varphi = 1$) $M^*/2$ 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 $\tau = 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 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.