

ständig abgebauten Proben bestimmt und ergänzende elektronenmikroskopische und röntgenographische Messungen durchgeführt. Zusammenfassend ergeben sich folgende Resultate:

1. Die aus den mittleren Molekulargewichten \bar{M}_n und \bar{M}_w der abgebauten Proben berechneten mittleren Längen der kristallisierten Ketten stimmen gut mit der größeren der beiden Röntgenperioden überein. Das beweist, daß diese – und nicht die kleinere Röntgenperiode – die Kristallabmessung in Kettenrichtung erfaßt.
2. Die Molekulargewichtsverteilungen der abgebauten Proben sind sehr eng und dürften annähernd mit der Kristallitgrößenverteilung vor dem Abbau übereinstimmen. Der morphologische Aufbau der nicht abgebauten Proben ist in der Molekulargewichtsverteilung der abgebauten Proben erkennbar.
3. Der Schmelzpunkt (Schmelzmaximum extrapoliert auf die Aufheizgeschwindigkeit Null) ändert sich durch die HNO_3 -Behandlung nicht. Bei Kristallisation der abgebauten Proben aus der Schmelze steigt der Schmelzpunkt bei vorher kurzen kristallisierten Ketten leicht an, bei langen fällt er ab.
4. Die starke Zunahme des Schmelzpunktes von unter hohem Druck kristallisierten Proben mit steigender Aufheizgeschwindigkeit („Überhitzungseffekt“) tritt nach dem Abbau nicht mehr auf.
5. Die Schmelzwärme steigt mit zunehmender Reaktionszeit an und erreicht um so früher einen Grenzwert, je höher die Kristallinität der Probe vor dem Abbau war. Bei getemperten (130°C) und unter hohem Druck kristallisierten Proben beträgt der Grenzwert 70 ± 1 cal/g. Dieser Wert stimmt mit der Schmelzwärme des unendlich großen, zu 100 % kristallinen Polyäthylenkristalls überein, die man bisher nur durch Extrapolationen ermitteln konnte. Bei verzweigtem oder abgeschrecktem linearem Polyäthylen ist auch nach Erreichen des Grenzwertes noch ein geringer amorpher Anteil (15 bzw. 10 %) vorhanden.
6. Nach dem Abbau sind die Ketten gestreckt kristallisiert. Kristallisiert man die abgebauten Proben anschließend aus der Schmelze, so nimmt die Schmelzwärme wieder um so stärker ab, je länger die kristallisierten Ketten vorher waren. Dies wird auf den kombinierten Einfluß einer erneuten Kettenfaltung und der Kristallitgröße zurückgeführt.

[*] Dr. K. H. Illers
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG.
67 Ludwigshafen/Rh.

[1] R. P. Palmer u. A. J. Cobbold, Makromolekulare Chem. 74, 174 (1964).

Eine neuartige Methode zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Von V. Jaacks[*]

Die Copolymerisation der Monomeren M_1 und M_2 wird mit einem so großen Überschuß jeweils eines Comonomeren (z.B. M_1) durchgeführt, daß das Copolymere nur sehr wenige und einzelne M_2 -Bausteine enthält. Die Zusammensetzung dieses Polymeren wird dann praktisch nur durch den Copolymerisationsparameter r_1 ($= k_{11}/k_{12}$) bestimmt und ist unabhängig von r_2 . Die Copolymerisation verläuft gemäß der Beziehung

$$\log [M_1]_0/[M_1]_t = r_1 \cdot \log [M_2]_0/[M_2]_t \quad (1)$$

Durch graphische Auftragung von $\log [M_2]_0/[M_2]_t$ gegen $\log [M_1]_0/[M_1]_t$ erhält man bei verschiedenen Umsätzen eine Gerade, deren Neigung gleich r_1 ist. ($[M]_0$ und $[M]_t$ = Konzentration eines Comonomeren vor Beginn bzw. nach Abbruch der Copolymerisation.)

Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Beziehung (1) bis zu beliebig hohen Umsätzen gilt. Man ist daher nicht, wie bisher, darauf angewiesen, nach geringem Umsatz das Copolymere zu isolieren und zu analysieren, um den Ver-

brauch der beiden Monomeren festzustellen (hierbei treten bekanntlich in manchen Fällen analytische Schwierigkeiten auf), sondern man kann die großen Monomerumsätze relativ genau durch gaschromatographische Bestimmung der Monomeren in den Copolymerisationsansätzen ermitteln. Dies war bei der üblichen Methode zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern, welche an kleine Umsätze gebunden ist, nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Nach der beschriebenen Methode wurde zunächst die Copolymerisation von Trioxan (M_1) mit Styrol (M_2) untersucht ($r_1 = 0,025$; $r_2 = 10$; bei 30°C in Methylchlorid mit SnCl_4). Bei diesem Comonomerenpaar war die Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeiten nach der üblichen Methode von Mayo und Lewis wegen Sekundärreaktionen gescheitert.

Weiterhin wurde nach dem gleichen Prinzip die Quaterpolymerisation von Trioxan mit geringen Mengen der cyclischen Formale 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan und 1,3-Dioxacycloheptan untersucht. Dabei wurden einige Besonderheiten im Ablauf der Copolymerisation von Trioxan und Dioxolan entdeckt.

[*] Dr. V. Jaacks
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

Beispiele für die Strömungsdoppelbrechung elasticoviscoser Systeme

Von H. Janeschitz-Kriegl[*]

Makromolekulare Flüssigkeiten zeigen ausgeprägte elastische Eigenschaften. Dies wird durch ihre Fähigkeit demonstriert, nach Wegnahme einer Belastung, die zu plastischer Verformung führt, teilweise zurückzufedern. Der im Rotationsviscosimeter zurückgewinnbare Schub (constrained recoverable shear) ergibt sich nach Aufhebung der Schubspannung, die für eine stationäre Schichtströmung erforderlich ist. Normalspannungen, die senkrecht auf die starren Begrenzungsflächen der Flüssigkeit gerichtet sind, spielen hierbei eine wichtige Rolle als Zwangskräfte. Als Materialeigenschaften treten jedoch nur Normalspannungsunterschiede auf, die man gerne als Funktionen des (stationären) Schergefälles bestimmen möchte. Ihre direkte Messung gelingt jedoch nicht, wenn man die Strömung ungestört erhalten will. Eine bekannte Methode zur indirekten Messung von P_{11} – P_{22} (Unterschied der Normalspannungen in der Strömungsrichtung und in der Richtung des Schergefälles) besteht in der Bestimmung der axialen Kraft (normal thrust) im Kegel-Platte-Apparat (Rheogoniometer).

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war der Wunsch, die Strömungsdoppelbrechung makromolekularer Flüssigkeiten für eine spannungsoptische Untersuchung zu verwenden. Der Vergleich mit Messungen am Rheogoniometer zeigt, daß eine solche Untersuchung im Bereich kleiner Schergefälle durchaus möglich ist. Überdies wurde hierbei bestätigt, daß geschmolzene Polymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung stärker ausgeprägte elastische Eigenschaften zeigen als solche mit einer schmalen Verteilung, wenn ihre Viscositäten ungefähr übereinstimmen. Untersucht wurden zwei Polypropene[1].

Außerdem wurde geprüft, ob Ergebnisse an polymeren Schmelzen mit solchen an verdünnten Lösungen verglichen werden können. Dies ist im Hinblick auf eine Interpretation der Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung wichtig, da die bekannten theoretischen Ansätze im Wesen nur für verdünnte Systeme gelten, für die gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden wurde. Es werden dimensionslose Spannungskomponenten verwendet, die für anionisch polymerisierte Polystyrole zu einer ausgezeichneten Reduktion in bezug auf Molekulargewicht, Temperatur und Konzentration führen. Eine interessante Einschränkung betrifft die Reduktion in Bezug auf die Konzentration. Am Beispiel eines technischen Polystyrols wird gezeigt, daß Lösungen mittlerer

Konzentration im Verhältnis zu ihrer Viskosität elastischer sind als verdünnte Lösungen und Schmelzen, die einander entsprechen.

[*] Dr. H. Janeschitz-Kriegl
TNO Centraal Laboratorium
Delft/Holland, Julianalaan 134

[1] Zusammenarbeit: Kon. Shell Plastics Laboratorium und Centraal Laboratorium TNO.

Thermodynamische (maximale) Schmelzpunkte von oligomeren und polymeren Einstoff- und Mehrstoff-Systemen

Von H. G. Kilian[*]

Es werden Beziehungen für die thermodynamischen Gleichgewichtsschmelztemperaturen von oligomeren und polymeren Einstoffsystemen aus linearen, vollkommen stereoregulär aufgebauten Ketten angegeben. Die Ketten werden unter diesen Bedingungen stets gestreckt in Kristall-Lamellen derselben Dicke eingebaut (Molekülfaltung wird ausgeschlossen). Nach Flory und Vrij wird der Schmelzpunkt derartiger Systeme durch einen charakteristischen entropischen Zusatzterm mitbestimmt, der die nematische Durchmischung der Ketten bei sonst invariantem Kristallgitter erfaßt. Dieser Zusatzterm wird auch für eutektische, ideal athermische polymere Vielkomponentensysteme bedeutsam. Hier tritt er neben die Mischungsentropie, die sich durch die Mischung der verschiedenen langen Ketten in der Schmelze ergibt. Im vollkristallisierten Gleichgewichtszustand sind die verschiedenen langen Ketten des eutektischen Vielkomponentensystems nach Kettenlängen geordnet (und gestreckt) in Kristall-Lamellen eingebaut, die jeweils so lang wie die Ketten selbst sind.

Die Fraktionierung der verschiedenen langen Ketten während der Kristallisation kann allerdings oft nicht vollkommen realisiert werden. Man muß daher theoretisch eine bedingte Mischbarkeit der verschiedenen langen Ketten im festen Zustand sowie eine begrenzte nematische Translationsmöglichkeit der verschiedenen langen Ketten im Kristall zulassen. Diese Abweichungen vom oben skizzierten Gleichgewicht können am maximalen Schmelzpunkt genähert durch einen einzigen „inneren“ Parameter theoretisch erfaßt werden. Die bedingte Mischbarkeit im festen Zustand einschließlich der nematischen Translationsmöglichkeiten setzen den maximalen Schmelzpunkt im Vergleich zu dem des Gleichgewichtssystems herauf, weil die „summarische“ Schmelzentropie verringert wird.

Die Schmelztemperaturen mehrerer n-Paraffine, die maximalen Schmelztemperaturen mehrerer Fraktionen des linearen Polyäthylens (in denen keine Molekülfaltung auftritt) sowie die maximalen Schmelztemperaturen von quasi-eutektischen Copolymeren lassen sich mit Hilfe der diskutierten Beziehungen durchgehend mit einem unveränderten Satz phänomenologischer Konstanten quantitativ richtig beschreiben. Die polymeren Einstoffsysteme haben folgerichtig höhere Schmelzpunkte als die Mehrstoffsysteme, während die maximalen Schmelzpunkte der quasi-eutektischen Copolymeren mit statistischer Längenverteilung der kristallisierbaren Folgen höhere Schmelzpunktsdepressionen als die Fraktionen mit gauss-artiger Längenverteilung erkennen lassen.

[*] Doz. Dr. H.-G. Kilian
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Die Häufigkeitsverteilung der chemischen Zusammensetzung in binären Copolymerisaten

Von G. Markert[*]

Die Copolymerisationsgleichung nach Mayo gilt für jedes Mischungsverhältnis eines Monomerenpaares (definiert durch den Molenbruch), unabhängig von bereits entstandenem Copolymerisat.

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung im momentan entstehenden Copolymerisat mit steigendem Umsatz

folgt also einer einzigen Kurve, unabhängig vom anfänglichen Mischungsverhältnis der Monomeren, das lediglich die Lage des Nullpunktes auf der Kurve bestimmt (der Ordinatenabschnitt zwischen Nullpunkt und Ende der Kurve entspricht jeweils 100 % Umsatz).

Eine derartige „allgemeine Umsatzkurve“ ist aber in der Praxis für eine generelle Darstellung des Copolymerisationsgeschehens ungeeignet. Die Häufigkeitsverteilung der chemischen Zusammensetzung ist einer Verallgemeinerung leichter zugänglich. Die auf das Häufigkeitsminimum bezogene allgemeine Häufigkeitskurve (für ein bestimmtes r-Parameterpaar) gestattet zusammen mit der Copolymerisationskurve das direkte Ablesen der Häufigkeitsverteilung in einem Copolymerisat mit jeder beliebigen Bruttozusammensetzung. Diese Art der Aufzeichnung ist für Monomerenpaare mit und ohne Azeotrop geeignet.

[*] Dr. G. Markert
Röhm & Haas GmbH.
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Untersuchungen zum Fließverhalten von Polymeren in Abhängigkeit vom molekularen Aufbau

Von H. H. Meyer (Vortr.) und W. Ring[*]

Das Fließverhalten von Polymeren in der Schmelze und in konzentrierter Lösung wird vor allem bestimmt durch die Parameter Durchschnittsmolekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Verzweigungsgrad. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge wurden Modellsubstanzen durch Polymerisation von Butadien in Benzol unter Verwendung von n-Butyllithium als Katalysator hergestellt. Die Umsetzung der „lebenden Polymeren“ mit Alkylchlorosilan oder SiCl_4 führte zu definiert verzweigten Makromolekülen.

Die reinen Substanzen sowie einige Mischungen wurden durch Lösungsviskosität, Osmometrie, Lichtstreuung und z.T. durch Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Zur Bestimmung des Fließverhaltens in konzentrierter Lösung und in der Schmelze im Schergeschwindigkeitsbereich von etwa 10^{-3} bis 10^3 sec^{-1} diente das Weißenberg-Rheogoniometer. Neben den Tangentialspannungen wurden auch Normalspannungen gemessen. Die Ergebnisse stimmten weitgehend mit den Ergebnissen von Kraus und Gruver^[1] überein, jedoch fanden wir bis zu Molekulargewichten von $\bar{M}_w = 700000$ bei viersternverzweigten Produkten in 10-proz. Lösung einen parallelen Verlauf der Viskositäts-Molekulargewichtsgeraden (logarithmische Auftragung, Steigung 3,4) für lineares und viersternverzweigtes Polybutadien, wobei das verzweigte Polybutadien stets eine niedrigere Viskosität aufweist als ein lineares Polybutadien gleichen Molekulargewichts. Ein Überschneiden der beiden Kurvenäste bei hohen Molekulargewichten wird nicht beobachtet. Dieser Befund steht in Einklang mit einer kürzlich formulierten Theorie von F. Bueche.

Die experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der Trägheitsradien g der verzweigten und linearen Polybutadiene aus der Lichtstreuung, aus den Viskositätsdaten in verdünnter Lösung (Stockmayer und Fixman) und aus den Viskositäten in konzentrierter Lösung (F. Bueche) führt zu einer guten Übereinstimmung mit berechneten Werten g.

[*] Dr. H. H. Meyer und Dr. W. Ring
Chemische Werke Hüls AG.
437 Marl

[1] G. Kraus u. J.T. Gruver, J. Polymer Sci. A 3, 105 (1965).

Zur Wirksamkeit der Gel-Permeations-Chromatographie

Von G. Meyerhoff[*]

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) hat sich in letzter Zeit zu einem sehr wichtigen Hilfsmittel zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren entwickelt. Mit dieser Methode erhält man den Zusammenhang