

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

[*] Dr. H. Janeschitz-Kriegel
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 Einstoffsystmen 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 Einstoffsystme 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 Monomerpaars (definiert durch den Molenbruch), unabhängig von bereits entstandenen Copolymerisaten.

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 Monomerpaare 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 Alkylchlorsilan oder SiCl_4 führte zu definiert verzweigten Makromolekülen. Die reinen Substanzen sowie einige Mischungen wurden durch Lösungsviscosität, 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 Viscositäts-Molekulargewichtsgeraden (logarithmische Auftragung, Steigung 3,4) für lineares und viersternverzweigtes Polybutadien, wobei das verzweigte Polybutadien stets eine niedrigere Viscosität 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 Viscositätsdaten in verdünnter Lösung (Stockmayer und Fixman) und aus den Viscositäten 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

zwischen Polymerkonzentration und Elutionsvolumen V_e . Nach Umwandlung von V_e über eine geeignete Funktion in das Molekulargewicht M folgt daraus die Molekulargewichtsverteilung.

Die Transformationsfunktion gewinnt man empirisch; für passende Kolonnenkombinationen eignet sich oft eine Funktion der Form $\log M = A - B \cdot V_e$. An Hand dieser und anderer Eichfunktionen werden theoretisch zu erwartende Elutionskurven für Polymere mit wohlbekannter Schulz-Verteilung berechnet und deren Abweichungen von den GPC-Schreiberkurven ermittelt.

Etwas unerwartet ergibt sich für eine einzelne GPC-Kolonne, die dem untersuchten Molekulargewichtsbereich gut entspricht, eine fast vollkommene Übereinstimmung zwischen theoretischer und Schreiberkurve. Dagegen werden für die stärker separierenden Kombinationen von Kolonnen in Zweier- oder Vierergruppen Elutionskurven geschrieben, die einer zu engen Molekulargewichtsverteilung entsprechen. Das bedeutet für eine Mischung von zwei Polymeren mit stärker verschiedenen Molekulargewichtsmittel eine zu hohe Trennwirkung. Eine Analyse dieses Befundes wird dadurch erschwert, daß andererseits in den Elutionskurven von Polymeren mit Mehrmaximaverteilungen nicht immer alle erwarteten Einzelmaxima aufgelöst sind.

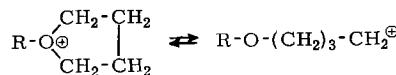
[*] Prof. Dr. G. Meyerhoff
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

Über den Mechanismus der Bildung von Polyester aus cyclischen Anhydriden und Ringäthern durch kationische Initiatoren

Von K.-H. Reichert (Vortr.), J. Habermeier und K. Hamann [*]

Frühere Untersuchungen über die kationisch initiierte Bildung von Polyester und Poly-[esteräthern] aus Ringäthern und Dicarbonsäureanhydriden [1] haben gezeigt, daß der Gehalt an Äthergruppierungen im entstehenden Polymeren stark von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von Art und Konzentration des Initiators abhängt.

Die bisherige Annahme, daß die Reaktion im wesentlichen als Copolymerisation mit gekoppeltem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht des Ringäthers aufgefaßt werden kann, wurde durch vergleichende kinetische Untersuchungen über die Polymerenbildung und an Modellreaktionen erhärtet. Die Bildungsgeschwindigkeit der Polymeren ist bis zu Ausbeuten von ca. 60 Gew.-% unabhängig von der Konzentration der Monomeren. Daraus wird geschlossen, daß die Ringöffnung des primär gebildeten cyclischen Oxoniumions



die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

Modellversuche über die Geschwindigkeit der Acylierungsreaktion von n-Dibutyläther mit Bernsteinsäureanhydrid, über die Einstellung des Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewichts von Polytetrahydrofuran durch Depolymerisation sowie über die Bildungsgeschwindigkeit von Polyester und Poly-[esteräthern] aus Polytetrahydrofuran und Bernsteinsäureanhydrid zeigten, daß unter den normalen Copolymerisationsbedingungen eine direkte Acylierung von Äthergruppen in der Polymerkette nur in sehr untergeordnetem Ausmaß zu erwarten ist, während der Äthergehalt der entstehenden Polymeren sicher stark durch das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht des entsprechenden Polyäthers beeinflußt wird. Für die kinetischen Versuche wurden zwei Initiatortypen mit unterschiedlichem Einfluß auf den Reaktionsablauf verwendet. Während die Copolymeren aus Tetrahydrofuran und Bernsteinsäureanhydrid bei Verwendung von $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ einen konstan-

ten Äthergehalt über den gesamten Ausbeutebereich zeigen, nimmt der Äthergehalt bei Verwendung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\oplus}\text{PF}_5^{\ominus}$ im Verlauf der Reaktion ab. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Depolymerisationsergebnissen an Polytetrahydrofuran, wonach $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ eine schnellere Gleichgewichtseinstellung bewirkt als $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\oplus}\text{PF}_5^{\ominus}$.

Weitere Versuche zeigten, daß der Verlauf der Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden unter vergleichbaren Bedingungen von den Reaktionspartnern abhängt. So ergibt sich aus der Polymerausbeute und aus dem Äthergehalt folgende Reihe für die Reaktionsfähigkeit einiger Dicarbonsäureanhydride gegenüber Tetrahydrofuran: Bernsteinsäureanhydrid > cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid > Maleinsäureanhydrid > Phthalsäureanhydrid. Für die Reaktivität von Ringäthern gegenüber Bernsteinsäureanhydrid gilt: Tetrahydrofuran > 3-Methyltetrahydrofuran > 2-Methyltetrahydrofuran > Oxepan > 1,4-Dioxan > Tetrahydropyran. Die Reihe der Ringäther läßt sich qualitativ durch das Zusammenwirken von Ringspannung und Basizität des Äthersauerstoffs verstehen.

[*] Dr. K.-H. Reichert, Dipl.-Chem. J. Habermeier und Prof. Dr. K. Hamann
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart, Wiederholdstraße 10

[1] J. Habermeier, K.-H. Reichert u. K. Hamann, J. Polymer Sci. C, im Druck; A. Hilt, K.-H. Reichert u. K. Hamann, Makromolekulare Chem., im Druck.

Torsionsschwingungsmessungen an Hochpolymeren im kautschukelastischen Bereich

Von E. E. Schäfer und G. Rehage [*]

Die elastischen Eigenschaften über Hauptvalenzen vernetzter, trockener und gequollener Elastomere wurden oberhalb der Einfriertemperatur untersucht. Es wurde geprüft, ob die aus der statistischen Thermodynamik für den entropieelastischen Zustand der Materie abgeleiteten Theorien auf Torsionsschwingungsmessungen angewendet werden können. Mit diesen Messungen sollen die wichtigsten Parameter zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von realen Netzwerken, der Vernetzungsgrad und der energieelastische Anteil des Speichermoduls G' , bestimmt werden.

Zu diesem Zweck haben wir ein Torsionspendel gebaut, das es uns erlaubt, den Temperaturverlauf des Speichermoduls auch bei hochgequollenen Elastomeren auf mindestens 0,5 % genau zu bestimmen.

Die Untersuchungen wurden an Polymethacrylsäuremethyl-ester durchgeführt, der in Substanz oder in einer Chlorbenzol-Lösung mit Äthylenglycoldimethacrylat vernetzt worden war, ferner an Naturkautschuk, der mit Dicumylperoxid vernetzt war. Bei fast allen Proben wurde – nachdem wir sie vor der Messung ca. 3 Wochen in *m*-Xylol extrahiert hatten – in einem größeren Temperaturbereich ein lineares Ansteigen des Speichermoduls G' mit der Temperatur beobachtet. Aus der Steigung dieser Geraden konnten wir den effektiven (physikalisch wirksamen) Vernetzungsgrad berechnen. Bei ein und derselben Probe hängt er nicht vom verwendeten Quellungsmittel ab.

Aus dem Achsenabschnitt der Geraden G' (T), den wir sowohl graphisch als auch analytisch bestimmt haben, wurde der energieelastische Anteil G'_U des Speichermoduls bestimmt. G'_U wurde auf den Gesamtspeichermodul bezogen, da dann die Fehler bei der Bestimmung der Probendimensionen herausfallen. Bei den ungequollenen Methylmethacrylat-Proben ist der energieelastische Anteil des Speichermoduls kleiner als 5 %, sie sind also in diesem Temperaturbereich fast ideal kautschukelastisch. Bei den trockenen Kautschukproben beträgt er je nach Vernetzungsgrad 21 bis 32 %. Er steigt stets mit dem Vernetzungsgrad an.

Mit dem Volumenquellungsgrad erhöht sich der energieelastische Anteil des Speichermoduls bei konstantem Vernet-