

befindet. Die Sonden-Moleküle diffundieren in alle Richtungen; dieser Bewegung überlagert ist eine Vorwärtsbewegung mit der Geschwindigkeit U , die durch den Strom des inerten Gases aufrechterhalten wird. Im allgemeinen wird jedes Sonden-Molekül eine Geschwindigkeitskomponente U_p senkrecht zur Strömungsrichtung haben, so daß es auf den Polymerüberzug auftrifft. Falls keine Wechselwirkung mit dem Polymeren stattfindet, wird sich die Geschwindigkeitskomponente U_f (in Strömungsrichtung) nicht ändern. Jede Wechselwirkung verringert dagegen die Vorwärtsbewegung der Sonden-Moleküle. Aus der Geschwindigkeitsänderung können durch recht einfache physikalisch-chemische Überlegungen Art und Stärke der Wechselwirkung abgeleitet werden.

Wir berichten über die Verwendung von Kohlenwasserstoffen wie Decan und Hexadecan als Sonden-Moleküle bei einem inversen chromatographischen Versuch, bei dem mehrere Polymere als stationäre Phasen dienen. Die kristallinen Bereiche der Polymeren werden von den Sonden-Molekülen nicht durchdrungen; demnach kann der kristalline Anteil aus chromatographischen Retentionsdaten ermittelt werden. Ebenfalls können Diffusionskonstanten und Glastemperaturen abgeschätzt werden.

Außerdem wurden isotherme Umwandlungen der Polymeren studiert. Unter Verwendung eines automatischen Injektionsapparates wurde die Kristallisierungsgeschwindigkeit mehrerer Polyäthylen- und Polypropylenproben bei einer Reihe von Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse stimmen gut mit dilatometrisch erhaltenen Werten an ähnlichen Polymeren überein.

Studien an glasartigen Polymeren wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid gaben deutliche Hinweise auf andere Umwandlungen, wie T_g , bei denen sich die Beweglichkeit von Polymersegmenten ändert.

Die Grundgleichungen der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie verknüpfen den Aktivitätskoeffizienten des Gelösten mit dem experimentellen spezifischen Retentionsvolumen. Die Anwendung dieser Gleichungen auf polymerhaltige Systeme wird dadurch erschwert, daß ein Molekulargewicht des Polymeren definiert werden muß. Dies kann man umgehen, indem man die Aktivität des Gelösten einsetzt, die ohne Kenntnis des genauen Molekulargewichts aus dem experimentellen Retentionsvolumen erhalten werden kann. Die Anwendung der statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen auf diesen Fall ergab, daß die experimentellen Werte des Retentionsvolumens direkt zur Berechnung der thermodynamischen Parameter für die Wechselwirkung zwischen Lösung und Gelöstem benutzt werden dürfen. Diese Parameter können nach dem konventionellen Konzept von Flory und Huggins ausgedrückt werden. Man kommt schließlich zu charakteristischen Werten des χ -Parameters. Dies wird am Beispiel von n-Alkan/Polyäthylen demonstriert.

Die Pyro-Feldionenmassenspektrometrie (PFIMS) als wirksame Methode zur Ermittlung von Struktur und Abbauverhalten von Polymeren und Copolymeren

Von Dieter Hummel (Vortr.), Kurt Rübenacker, Heinz-Jürgen Düssel und Theo Schweren^[*]

Bei der PFIMS wird die Probe (einige μg) in einem Goldiegelchen etwa 5 mm von einem Pt-Ionisationsdraht (2 bis 4 μm , +8000 V) entfernt isotherm oder nach einem Temperaturprogramm pyrolysiert. Bei der Ionisation der Molekülbruchstücke am Emitterfaden tritt nur geringfügige zusätzliche Fragmentierung ein. Als Auffänger dient ein SEV^[1] (Ströme $> 10^{-19} \text{ A}$), registriert wird mit einem direktschreibenden Licht- (15 s für

[*] Prof. Dr. D. Hummel, Dipl.-Phys. K. Rübenacker, cand. rer. nat. H. J. Düssel und cand. rer. nat. Th. Schweren
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität 5 Köln I, Zülpicher Straße 47

den Massenzahlbereich 10 bis 300) oder einem Elektronenstrahlzilllographen (praktisch momentan).

Das Verhalten von Polymeren, die beim Abbau einen hohen Anteil an Mono- und Oligomeren liefern, wird an den Beispielen Polyisobuten, Polystyrol, Polypropen und Polyacrylnitril (PAN) gezeigt. Als besonders charakteristisches Beispiel für Seitengruppenabspaltung unter Bildung von Polyenen und Aromaten wird Polyvinylchlorid (PVC) diskutiert.

Binäre Copolymeren lassen sich nach ihrem Abbauverhalten stark vereinfachend in drei Gruppen einteilen: 1. Bevorzugter Bruch an den Heteroverknüpfungen: Herausbrechen der Sequenzen. 2. Bevorzugte Brüche in den Homosequenzen der einen oder beider Komponenten: Bildung charakteristischer Heterobruchstücke. 3. Glatter Bruch sowohl der Homo- als auch der Heteroverknüpfungen: Weitgehende Rückbildung der Mono-(Oligo-)meren, keine Bevorzugung oder Benachteiligung der Heteroverknüpfungen. Als Beispiele werden diskutiert: Polysulfone (1), Vinylchlorid-Propylen und α -Methylstyrol-Acrylnitril (2), α -Methylstyrol-Methylmethacrylat (3).

Von besonderer Bedeutung kann die PFIMS sein, wenn ein System (Homo- oder Copolymerisat) nach unterschiedlichen Mechanismen polymerisiert kann und dabei strukturell verschiedene Produkte liefert. Dies wird am Beispiel der Copolymeren aus Vinylchlorid und Propylen und Polymeren des Vinylphenylmethylendisulfons gezeigt. (Die letzteren Untersuchungen wurden zusammen mit H. Ringsdorf durchgeführt.)

[1] SEV = Sekundärelektronenvervielfacher.

Zur Ermittlung von Sequenzlängenverteilungen aus der Pyrolyse markierter und nichtmarkierter Äthylen-Propylen-Copolymeren

Von Josef Exner, Michael Seeger und Hans-Joachim Cantow (Vortr.)^[*]

Die Eigenschaften Copolymerer hängen nicht nur von deren Brutt Zusammensetzung, sondern auch von der Verteilung der sie aufbauenden, unterschiedlichen Sequenzen ab. Es wird über Versuche berichtet, aus der durch thermische Degradation von Äthylen-Propylen-Copolymeren erhaltenen Verteilung von Fragmenten die der Sequenzen in den Makromolekülen zu berechnen.

Die Anwendung der Pyrolyse auf solche Untersuchungen setzt voraus, daß die wesentlichen Strukturmerkmale der Polymerkette in den Spaltprodukten wiederkehren. Dies ist insbesondere dann aussichtsreich, wenn man die Pyrolyse so leitet, daß bevorzugt längere Bruchstücke entstehen. Entsprechend depolymerisierten wir hydrierend, wobei wir den Pyrolysator mit einer gaschromatographischen, temperaturprogrammierten Trennsäule koppelten^[1, 2].

Um unsere aus der experimentell erhaltenen Fragmentverteilung unter Annahme plausibler Spaltungsmechanismen berechneten Sequenzlängenverteilungen unabhängig nachprüfen zu können, stellten wir unter kinetisch definierten Bedingungen Copolymeren mit vorausberechnbarem Sequenzaufbau her. Die Annahme der Überlagerung einer bevorzugten α -Spaltung am tertiären Kohlenstoff mit einer statistischen in den Äthylenequenzen führt bereits zu einer recht zuverlässigen Berechnung der Verteilung der Äthylenequenzen aus der der linearen Fragmente^[1, 3]. Zu Isoalkanen führende Spaltungen werden zusätz-

[*] Dr. J. Exner

Institut für makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)
1969/1970 Gastdozent in Freiburg

Institut für makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)

Dipl.-Phys. M. Seeger und Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität 78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

lich diskutiert. Es wird belegt, daß die erhaltenen Sequenzlängenverteilungen nicht kinetisch von den Bedingungen der Pyrolyse und der Trennung abhängen.

Die Radiogaschromatographie der Fragmente aus markierten Copolymeren führt noch zu einer wesentlichen Verschärfung der analytischen Aussage. Dazu stellten wir zusätzlich am α -CH₃ mit Tritium markierte Copolymeren definierter Struktur her und untersuchten ihre Spaltprodukte parallel mit dem Flammenionisationsdetektor auf den Kohlenstoffgehalt und mit dem Strahlungsdetektor auf die Aktivität hin.

Unter anderem erwiesen sich die n-Alkane als aktiv. Die Spaltung an den tertiären C-Atomen erfolgt also in der Kette. Die auf die Masse bezogene Aktivität der n-Alkane ist ihrer Kettenlänge etwa umgekehrt proportional. Die Intensitäten der sich jeweils überlagernden beiden größten „Iso-Signale“ erscheinen aber je nach Detektor in unterschiedlichem Verhältnis. Daraus ergeben sich Aufschlüsse über Aufbau und Spaltungsmechanismen der Intersequenz-Spaltstücke.

Auch Terpolymere mit einem relativ geringen Anteil der dritten Komponente erscheinen auf den Sequenzaufbau hin analysierbar.

[1] L. Michajlov, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1968, 9, 325 (1968)

[2] L. Michajlov, P. Zugenmaier u. H.-J. Cantow, Polymer (London) 9, 325 (1968).

[3] L. Michajlov, H.-J. Cantow u. P. Zugenmaier, Polymer (London), im Druck.

Sequenzkinetik bei polymeranalogen Reaktionen durch Monte-Carlo-Simulation und NMR-Untersuchungen

Von Ernst Klesper (Vortr.), Wolfram Gronski und Volker Barth^[*]

Wird ein Polymeres einer polymeranalogen Reaktion unterworfen, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit der umzusetzenden Gruppen von der Art der benachbarten Gruppen abhängen, z.B. davon, ob die unmittelbar benachbarten Monomereinheiten bereits reagiert haben oder nicht. Ein derartiger kooperativer Effekt von benachbarten Monomereinheiten bewirkt, daß die Bildungsgeschwindigkeiten bestimmter Sequenzen von Monomereinheiten von den Geschwindigkeiten abweichen, die bei Abwesenheit eines solchen Effektes, d. h. bei regellosem Statistik des Copolymeren, gefunden werden.

Durch Monte-Carlo-Simulation mit einem Digitalrechner sowie einem einfachen Würfelverfahren wurde die Umsetzung eines Homopolymeren zu einem binären Copolymeren nachgebildet. Der Modellreaktion wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur davon abhängen, ob eine unumgesetzte Monomereinheit von zwei nicht umgesetzten Einheiten, nur einer oder keiner unumgesetzten Monomereinheit umgeben ist. Dabei wurden die Monomereinheiten einmal durch Zufallszahlen in nicht regelloser Weise aufgerufen und dann durch eine weitere Zufallszahl entschieden, ob ein Umsatz der Einheit gegeben ist, oder aber die Monomereinheiten wurden der Reihe nach, vom Ende her fortschreitend, aufgerufen und gegebenenfalls umgesetzt. Beide Arten der Durchführung erwiesen sich bei ausreichend geringer Geschwindigkeit der Modellreaktionen als gleichwertig. Die Abzählung der entstehenden Modellketten ergab die relativen Häufigkeiten für die Diaden, Triaden, Tetraden und höheren Sequenzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Zufallszahlen oder vom Umsatz.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Monte-Carlo-Simulation kann eine Anpassung an entsprechend experimentell gefundene Sequenzhäufigkeit-

[*] Dr. E. Klesper, Dipl.-Phys. W. Gronski und Dipl.-Chem. V. Barth
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

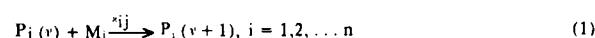
Umsatz-Kurven erzielt werden; dadurch lassen sich die Verhältnisse der drei experimentellen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Mit Hilfe der simulierten Modellketten sind außerdem Aussagen darüber möglich, in welchem Umfang Reversibilität der Ketten vorliegt, und ob die Häufigkeiten auch langer Sequenzen mit Hilfe bedingter Wahrscheinlichkeiten niedriger Markoffscher Ordnung vorausberechnet werden können. Um ferner die Nachbargruppeneffekte auch ohne die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zu charakterisieren, wurden bedingte Wahrscheinlichkeiten eingeführt, die den statistischen Effekt der nächsten Nachbarn in beiden Richtungen der Kette wiedergeben. Die Monte-Carlo-Untersuchung wurde durch voraussetzungsfreie Aufstellung der formalkinetischen Differentialgleichungen für polymeranaloge Umsetzungen mit drei Geschwindigkeitskonstanten ergänzt.

Bei der partiellen Hydrolyse von Polymethylmethacrylat zu Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymeren wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die – außer zu regeloser Verteilung – auch zu alternierender und blockartiger Verteilung von Triaden führten. Da alle Triadenhäufigkeiten durch NMR-Spektroskopie unmittelbar bestimmt werden können, eignet sich diese polymeranaloge Umsetzung für eine Untersuchung der Kinetik der Sequenzen. Die bei der Hydrolyse in wäßriger Lösung mit einem Überschuß an KOH entstehende alternierende Struktur ist auf eine verlangsamte Hydrolyse von solchen Monomereinheiten zurückzuführen, die als Nachbarn bereits umgesetzte Monomereinheiten mit Carboxylatgruppen besitzen. Hingegen beruht die mit einem Überschuß an KOH entstehende blockartige Struktur auf einer Beschleunigung der Hydrolyse durch benachbarte, Carboxylgruppen tragende Monomereinheiten.

Zur Molekulargewichtsverteilung von n-komponentigen Copolymeren ($n \geq 2$) in „Living Polymer“-Systemen

Von Fritz Horn und Joachim Klein (Vortr.)^[*]

Unter der Annahme eines unmittelbar bei Initiatorzugabe erfolgenden Startes (k_p, k_w) kann das Kettenwachstum in einem „Living Polymer“-System durch Gl. (1) beschrieben werden:



Dabei bedeuten $P_i(v)$: Polymerspezies der mit dem Monomeren vom Typ j gebildeten reaktiven Endgruppe und dem Polymerisationsgrad v; M_i : Monomer des Typs i in einem Gemisch aus n copolymerisierenden Monomeren; x_{ij} : Wachstums-Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion eines Monomeren vom Typ M_i mit einer Polymerendgruppe des Typs j.

Ist nach Gl. (2)

$$\mathbf{u}(v, t) = (u^1, u^2, \dots, u^n)^T \quad (2)$$

der Kolonnenvektor, der die Konzentration an Endgruppen der Ketten mit dem Polymerisationsgrad v zur Zeit t angibt, d. h.

$$u^i(v, t) = [P_i(v, t)] \quad (3)$$

und wird außerdem die Einhaltung konstanter Monomerenkonzentration vorausgesetzt, so lautet die dynamische Gleichung der Endgruppenkonzentrationen:

$$\mathbf{u}(v, t) = K \mathbf{u}(v-1, t) - D \mathbf{u}(v, t) \quad (4)$$

mit

[*] Prof. Dr. F. Horn
Department of Chemical Engineering
University of Rochester
Rochester, N. Y. 14627 (USA)

Doz. Dr. J. Klein
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21