

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 Scheren^[*]

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. Scheren
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