

$$K = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad D = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n k_{i1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^n k_{i2} & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ 0 & & & \sum_{i=1}^n k_{in} & \\ 0 & & & & 0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Hierbei sind k_{ij} die nach

$$k_{ij} = \kappa_{ij} [M_i] \quad (6)$$

erhaltenen Pseudokonstanten 1. Ordnung für das Kettenwachstum. Durch Lösung aus Gl (4) für die ersten drei Momente

$$\sum_{v=1}^{\infty} u(v, t) \cdot v^k, \quad k = 0, 1, 2$$

abgeleiteten Differentialgleichungen können Aussagen für einige Größen für alle Zeiten $t > 0$ gewonnen werden.

Dazu gehören: 1. Die Konzentrationsverteilung der Endgruppen als Funktion der Zeit. 2. Die Beziehung der Endgruppenverteilung als Funktion der Zeit zur Endgruppenverteilung als Funktion der Kettenlänge (Markoffprozeß). 3. Das Zahlenmittel der Polymerisationsgrade für Klassen von Spezies, die durch eine bestimmte Endgruppe charakterisiert sind, sowie für die Gesamtsubstanz.

Für andere Größen, die mit Hilfe des zweiten Momentes von u abzuleiten sind, gestaltet sich die Behandlung des Problems für kleine Zeiten (Polymerisationsgrad) zu komplex. Hier können jedoch in einfacher Weise wertvolle Informationen über sogenannte asymptotische Größen gewonnen werden.

Dazu gehören vor allem die neu definierte Dispersionszahl

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma^2(t)}{\bar{v}(t)} = \Theta = \bar{P}_w - \bar{P} \quad (7)$$

für welche die Aussage $\Theta > 1$ allgemein bewiesen werden kann.

$\Theta = 1$ gilt dabei für die Homopolymerisation ($n = 1$) sowie für ausgezeichnete Fälle der Copolymerisation ($n > 1$). Der Einfluß der Monomerenkonzentration, der nach Gl. (6) die Größen k_{ij} bestimmt, auf die Größen Θ wird insbesondere diskutiert.

Stereokontrolle bei radikalischen Polymerisationen

Von H.-G. Elias (Vortr.) und Paul Göldi^[*]

Zwischen der Konstitution eines Monomeren und der Taktizität eines radikalisch hergestellten Polymeren ließen sich bislang keine einfachen Beziehungen aufstellen. Versagt z.B. der direkte Vergleich der Syndiotaktizität von bei gleichen Temperaturen hergestellter Polymeren und auch Parameter, die die Abweichung von der Bernoulli-Statistik angeben. Als geeignet erweisen sich dagegen die Größen T_0 und $\Delta\Delta H_0^\ddagger$, die sich aus der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Verhältnisses der bei der Polymerisation gebildeten Molenbrüche an iso- sowie syndiotaktischen Diaden ermitteln lassen. Die Kompensationstemperatur T_0 gibt dabei an, bei welcher Temperatur sich die Lösungsmiteleinflüsse auf die Temperatur gerade so weit kompensieren, daß unabhängig vom Lösungsmittel immer die gleiche Taktizität erhalten wird. Zwischen T_0 und $\Delta\Delta H_0^\ddagger$ bestehen sowohl bei Vinyl- als auch bei Acrylmonomeren lineare Beziehungen. T_0 hängt in der Reihe der Vinylmonomeren noch von der Größe der Substituenten und deren Wechselwirkung ab.

[*] Prof. Dr. H.-G. Elias und Dipl. Ing.-Chem. P. Göldi
Techn.-Chem. Laboratorium ETH,
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

Bestimmung der Uneinheitlichkeit von anionischen Polystyrolpräparaten durch Phasenverteilungschromatographie (PDC)

Von R. H. Casper (Vortr.) und G. V. Schulz^[*]

Zur Phasenverteilungschromatographie von Polystyrol werden Glaskugeln, die mit einem dünnen Film aus hochmolekularem Polystyrol ($M = 8 \cdot 10^6$) überzogen sind, zusammen mit Cyclohexan in eine temperierte Metallkolonne (VA-Stahl) gefüllt. Der Polymerfilm quillt dabei zu einer ca. 3000 Å dicken Gel-Schicht auf. Die zu fraktionierende Polymerprobe, deren mittlerer Polymerisationsgrad etwa um eine Größenordnung kleiner als der Polymerisationsgrad des Polymerfilms ist, wird in Cyclohexan gelöst und am Kolonnenkopf injiziert. Danach spült man die Probe mit reinem Cyclohexan durch die Kolonne.

Zur formalen Beschreibung der Wanderung des Polymeren durch die Kolonne ist das Modell einer flüssig/flüssig-Verteilungschromatographie geeignet. Jeder Polymerisationsgrad P verteilt sich nach Maßgabe seines Verteilungskoeffizienten $K(P)$ (Verhältnis der Konzentrationen des Polymeren P in der Gel- bzw. Sol-Phase) zwischen der stationären Gel-Phase und der mobilen Sol-Phase. $K(P)$ und damit das Elutionsvolumen nehmen sich mit abnehmender Temperatur und steigendem Polymerisationsgrad zu. Das Elutionsvolumen $V_e(P)$ hängt von P nach folgender Gleichung ab:

$$V_e(P) = V_0^* \left[1 + \frac{K(P)}{r_v} \right] \quad (1)$$

r_v = Verhältnis der Volumina von Sol- und Gel-Phase

V_0^* = Volumen der Gesamten Sol-Phase in der Kolonne

Unter der Voraussetzung, daß sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden, kann $K(P)$ aus $V_e(P)$ bestimmt werden. Unabhängig davon ist es möglich, $K(P)$ auf der Basis der Flory-Huggins-Gleichung für den Fall des Phasengleichgewichts zu berechnen. Die thermodynamisch berechneten Werte stimmen gut mit den chromatographisch bestimmten Werten überein. Es kann sowohl rechnerisch als auch experimentell gezeigt werden, daß die P -Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten durch die Gleichung:

$$K(P) = \exp(\epsilon \cdot P) \quad (2)$$

wie sie von Brønsted sowie von Schulz bereits verwendet wurde, beschrieben werden kann. Daraus kann man schließen, daß die Retention aufgrund einer Verteilung der Polymeren zwischen zwei flüssigen Phasen zustande kommt und daß die Chromatographie zumindest annähernd unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt.

Die Breite der Elutionskurve eines Polymergemisches hängt – außer von der Kolonnentemperatur und dem mittleren Polymerisationsgrad – von der Breite der Molekulargewichtsverteilung ab. Umgekehrt kann man aus der Breite der Elutionskurve, wenn die Dispersionsverbreiterung und der Typ der Molekulargewichtsverteilung (Poisson-, Gauß- oder Schulz-Verteilung) bekannt sind, die Uneinheitlichkeit der Probe bestimmen. Voraussetzung hierzu ist, daß die Polymeren unabhängig voneinander die Kolonne passieren. Unter der weiteren – experimentell verifizierbaren – Voraussetzung, daß das Konzentrationsprofil einer einzelnen Komponente P beim Verlassen der Kolonne durch eine Gauß-Glockenkurve mit der Varianz σ beschrieben werden kann, ist die Elutionskurve eines polydispersen Gemisches mit der differentiellen Massenverteilung $H(P)$ durch die Gleichung

$$C(V) = f \cdot \int_0^\infty H(P)_v \exp \left[- \left(\frac{V - V_0^* \left(1 + \frac{K(P)}{r_v} \right)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \cdot dP \quad (3)$$

[*] R. H. Casper und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

gegeben (f = Normierungskonstante). $C(V)$ ist die Konzentration des Polymeren im Eluat. Nach Gl. (3) kann man bei vorgegebener Verteilung $H(P)$, wenn V_0 , σ und ϵ gegeben sind, die Varianz σ_v der Elutionskurve $C(V)$ berechnen und diesen Wert mit der Varianz der für ein Produkt mit gleichem mittlerem Polymerisationsgrad experimentell bestimmten Elutionskurve vergleichen. Aus diesem Vergleich ergibt sich schließlich die Uneinheitlichkeit des Polymergemisches.

Messungen an anionischen Testpräparaten ergaben, daß die aus σ_v berechneten Uneinheitlichkeiten innerhalb der Fehlergrenzen mit den gelchromatographisch sowie – in einigen Fällen – durch Baker-Williams-Fraktionierung ermittelten Werten übereinstimmen.

Das Assoziationsverhalten ataktischer und stereospezifischer Polymethylmethacrylate

Von Werner Borchard (Vortr.), Manfred Pyrlík und Günther Rehage^[*]

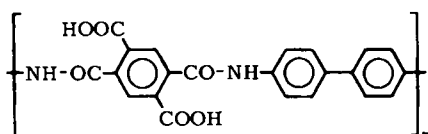
Die Stereokomplexbildung, die man bei Mischungen stereospezifischer Polymethylmethacrylate (PMMA) in einigen Lösungsmitteln beobachtet, wurde in einem größeren Temperaturbereich mit den Methoden der Viskosimetrie und Kernresonanzspektroskopie untersucht. Mit Hilfe von Viskositäts- und Quellenmessungen wird gezeigt, daß die Assoziation verschiedener sterischer Bereiche auch im ataktischen und vernetzten PMMA auftritt. Aus dem Temperaturverlauf der reduzierten spezifischen Viskosität und einiger Quellungskurven kann man entnehmen, daß sich die Stereokomplexe unterschiedlicher Größe im gleichen Temperaturbereich bilden. Bei verdünnten Lösungen, die aus Mischungen von isotaktischem und syndiotaktischem PMMA und Toluol hergestellt werden, beobachtet man ein Verhalten, das mit einer vornehmlich zwischen Knäueln stattfindenden Assoziation gedeutet werden kann. Die beobachteten Anomalien bei sehr verdünnten Lösungen aus ataktischem PMMA können mit einer innerhalb eines Knäuels auftretenden Assoziation erklärt werden. Im Chloroform zeigen alle Lösungen und Gele kein außergewöhnliches Verhalten.

[*] Dr. W. Borchard, Dipl.-Chem. M. Pyrlík und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisches Institut der Technischen Universität
Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2 A

Über den Einfluß von Triäthylamin auf die Viskosität von Polyamidcarbonsäuren aus Pyromellitsäuredianhydrid und Benzidin in Dimethylacetamid

Von A. Horvath (Vortr.) und Bruno Vollmert^[*]

Aromatische Polyamidcarbonsäuren (PACS) sind strukturell durch ihre relativ unbeweglichen aromatischen Struktureinheiten interessant, von denen man einen kettenversteifenden Einfluß erwarten kann. Dieser Effekt tritt besonders deutlich hervor, wenn man zur Synthese Benzidin als Diaminkomponente verwendet:



Bei Zusatz von Triäthylamin (TÄA) zu den verdünnten Lösungen der PACS in Dimethylacetamid (DMA) steigt die reduzierte spezifische Viskosität η_{sp}/c je nach Molekulargewicht, PACS-Konzentration und zugesetzter TÄA-Menge bis auf das rund 12fache der η_{sp}/c -Werte von TÄA-freien PACS-Lösungen an.

Die relativ starke Zunahme der Viskosität bei TÄA-Zusatz wird auf eine Knäufelaufweitung durch die intramolekulare Wechselwirkung der Carboxylat-Ionen zurückgeführt. Zur Bildung der Ionen kommt es durch Protonierung des TÄA nach folgender Gleichung:



Die η_{sp}/c -Werte fallen mit steigender PACS-Konzentration ab, wie dies auch bei wäßrigen Lösungen von verschiedenen Polyelektrolyten der Fall ist. Im Gegensatz zu den Viskositäts-Titrationskurven wäßriger Polyelektrolytlösungen laufen die η_{sp}/c -Werte mit steigendem Basen-Zusatz nicht über ein Maximum, sondern nähern sich asymptotisch bestimmten Grenzwerten. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Tatsache, daß die Neutralisation der PACS hier mit einer zur Eigendissoziation nicht fähigen Base in einem aprotonischen Lösungsmittel durchgeführt wird. Überschüssiges TÄA begünstigt zwar nach obigem Gleichgewicht die Bildung von Ionen, erhöht selbst jedoch nicht die Ionenstärke der Lösung. Der ionische Charakter der diskutierten Mechanismen wird durch entsprechende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt.

Ein Vergleich mit Polymethacrylsäure mit gleichem Molekulargewicht in DMA, bei der die Viskositätszunahme durch TÄA-Zusatz wesentlich geringer ist, zeigt den starken Einfluß der Konstitution der Polymerkette, d. h. der konstitutionell bedingten Kettensteifigkeit.

[*] A. Horvath und Prof. Dr. B. Vollmert
Polymer-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Zur Konformation von Molekülen in unverdünnten nichtkristallinen Polymeren

Von Martin Hoffmann^[*]

Die Moleküle in amorphen, weichen Polymeren bilden statistische, sich gegenseitig durchdringende Knäuel mit Fadenabständen

$$h = \text{const. } M^{0.59}$$

Das geht hervor aus der Aggregatdicke in mikroheterogenen Blockpolymeren verschiedenen Molekulargewichts, der Lichtstreuung und Diffusion gelöster Moleküle in Polymergemischen, der Viskositätszahl, der Strukturviskosität und dem Relaxationsmodul großer Moleküle in kleineren derselben Art sowie aus der Volumenkontraktion in Gemischen von Polypropylenoxid mit Lösungsmitteln. Insoweit als wichtige Theorien^[1,2] der Eigenschaften amorpher Polymeren bisher ideale Knäuel ($h = \text{const. } M^{0.50}$) oder gebündelte Moleküle annehmen, müssen sie neu überdacht werden.

[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[1] F. Bueche, J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952); 25, 599 (1956).

[2] W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polymere 228, 1 (1968).