

Zur Entmischung von Polymerlösungen

Von R. Koningsveld (Vortr.) und W. H. Stockmayer^[*]

Trennt sich eine Polymerlösung in zwei flüssige Phasen auf, so ist die eine dieser Phasen meist äußerst verdünnt, die andere relativ konzentriert. Mit dem letzteren Zustand, in dem sich die makromolekularen Knäuel stark durchdringen, hat sich die Thermodynamik eingehend beschäftigt, ebenso mit der verdünnten Lösung, in der die Knäuel durch Lösungsmittel voneinander getrennt sind.

Zur Beschreibung solcher Phasengleichgewichte benötigt man einen Ausdruck für die Freie Mischungsenthalpie, die beide Konzentrationsbereiche stetig miteinander verbindet. Eine hierzu geeignete semi-empirische Gleichung wird vorgeschlagen. Sie hat den Vorzug, keinen zusätzlichen anpaßbaren Parameter zu enthalten. Die Werte der Parameter können unabhängig Meßdaten an verdünnten und an konzentrierten Lösungen entnommen werden.

Es wird gezeigt, daß diese Funktion die von Breitenbach und Wolf^[1] im System Polystyrol-Cyclohexan bei bestimmten Phasenverhältnissen gefundene Diskrepanz wenigstens teilweise aufklären kann. Der Effekt der verdünnten Lösung zeigt sich im allgemeinen bei der Entmischung nur wenig. Einige Aspekte dazu werden diskutiert.

[*] Prof. Dr. R. Koningsveld
Centraal Laboratorium, DSM
Geleen (Niederlande)
Prof. Dr. W. H. Stockmayer
Chemistry Department, Dartmouth College
Hanover, N. H. 03755 (USA)

[1] J. W. Breitenbach u. B. A. Wolf, Makromol. Chem. 108, 263 (1967).

Zur Ermittlung der Pffropfastlängen und Unverträglichkeit von Pffropfpolymeren

Von Rainer Kuhn (Vortr.), Heiner Alberts und Herbert Bartl^[*]

Bei Pffropfpolymeren kann man durch Lichtstreuungsmessungen in Lösung die Molekulargewichte M_w der Pffropfäste und die Unverträglichkeit der Pffropfäste mit der Pffropfunterlage ermitteln, wenn das bei der Lichtstreuung verwendete Lösungsmittel isorefraktiv mit der Pffropfunterlage ist und wenn man zusätzlich den Gewichtsanteil an Pffropfästen kennt.

Die Methode wird an Fraktionen von Pffropfpolymeren geschildert, bei denen Styrol auf Äthylen-Vinylacetat-Copolymere gepffropft ist. Aus den anomalen Zimm-Diagrammen in Toluol bei 90°C, das bei dieser Temperatur nahezu unabhängig vom Vinylacetatgehalt isorefraktiv mit Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren ist, erhält man die Molekulargewichte M_w der Polystyrol-Pffropfäste, wenn ein Molekül nur einen Pffropfast aufweist, und zwar unabhängig davon, ob noch ungepffropfte Pffropfunterlage vorliegt und ob die Pffropfunterlage bei der Pffropfung durch Nebenreaktionen eine Molekulargewichtsänderung erfahren hat.

Weiter erhält man aus den anomalen Zimm-Diagrammen sowohl über die Virialkoeffizienten als auch über die Trägheitsradien ein Maß für die Unverträglichkeit der Pffropfäste mit der Pffropfunterlage. Man kann ferner aus den anomalen Zimm-Diagrammen eine Θ -Konzentration defi-

[*] Dr. R. Kuhn, Dr. H. Alberts und Dr. H. Bartl
Zentrale Forschung der Bayer AG
509 Leverkusen

nieren, bei der man durch Lichtstreuung bei nur einer Konzentration die Pffropfastlänge M_w ermitteln kann.

Nach einer Eichung kann man allein aus der Phasentrennung auf das Molekulargewicht des Pffropfastes schließen. Durch Kombination von Messungen der Lichtstreuung und Phasentrennung bei Molekülen mit mehr als nur einem Pffropfast pro Molekül ist es möglich, die Molekulargewichte und die Anzahl der Pffropfäste pro Molekül abzuschätzen.

Mit der geschilderten Lichtstreuungsmethode erhält man nach einer entsprechenden Fraktionierung auch die Pffropfastlängenverteilung von Pffropfpolymeren.

Zur Deformation von Einzelsphärolithen

Von M. Kryszewski^[*]

In einigen Arbeiten haben wir die Deformation einzelner Sphärolithe diskutiert und dabei mehrere Unstimmigkeiten in der Literatur berücksichtigt. Unsere bisherige Theorie befaßte sich mit der Deformation von zweidimensionalen Sphärolithen; es wurde ein flaches, zweidimensionales Gebilde aus radial verteilten zweidimensionalen Einzelementen mit einer bestimmten Anisotropie der mechanischen Eigenschaften angenommen.

Dieses Modell wurde dann erweitert auf einen dreidimensionalen Sphärolithen, welcher aus zweiphasigen Raumelementen mit transversaler Anisotropie der mechanischen Eigenschaften in radialer Richtung besteht.

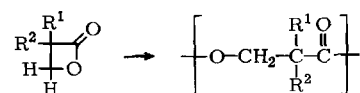
Unter Annahme einer bestimmten Verteilung der mechanischen Spannung kann die Deformation dieser einzelnen Raumelemente berechnet werden. Durch Summation ihrer Translation kann man die Dimensionen von durch äußere mechanische Kräfte deformierten Sphärolithen berechnen. Diese Ergebnisse kann man mit direkten Resultaten aus der optischen Mikroskopie vergleichen. Es wurde auch die Verteilungsdichte der Strukturelemente im deformierten Sphärolithen berechnet und in der Theorie der Kleinwinkellichtstreuung an Sphärolithen (Näherung von Samuels) berücksichtigt.

[*] M. Kryszewski
Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Forschung
Polnische Akademie der Wissenschaften
Łódź 40, ul. Zeromskiego 116 (Polen)

Darstellung, Struktur und mechanische Eigenschaften von Blockcopolymeren aus β -Lactonen

Von R. W. Lenz^[*]

Die beiden 2,2-Dialkyl- β -propiolactone PL (Pivalolacton) und MPL



PL, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

MPL, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$

polymerisieren zu linearen Polyestern (Initiator: Ammonium-carboxylate). Erste Untersuchungen der Polymerisation von MPL ergaben, daß bei dieser anionischen Poly-

[*] Prof. Dr. R. W. Lenz
Polymer Science and Engineering Program
Chemical Engineering Department
University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01002 (USA)
Gegenwärtige Anschrift: Universität Mainz, SFB 41