

Die Verhakung der Fadenmoleküle und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Polymere

Von Martin Hoffmann^[*]

Professor Otto Bayer zum 75. Geburtstag gewidmet

In diesem Aufsatz wird gezeigt, wie stark die Verhakung („entanglement“) von fadenförmigen Molekülen viele Eigenschaften der weichen Polymere und der Lösungen makromolekularer Stoffe beeinflusst. So führt die molekulare Vorstellung der Verhakung zu quantitativen Aussagen über die Abhängigkeit der Verhakungszahl von der Art des Polymers, der Konzentration und der Dehnung. Experimentelle Werte des Relaxationsmoduls bestätigen diese Voraussagen bei Schmelzen und Lösungen. Der Einfluß der Verhakung auf die Vorgänge des Relaxierens und Fließens führt zu sehr einfachen Beziehungen für die Stärke der Strukturviskosität und die Größe der Schubspannung, bei der Strukturviskosität beobachtet wird. Bei konzentrierten Lösungen lassen sich osmotischer Druck, Lichtstreuung und Diffusionskoeffizient quantitativ aus der Konformationsbeschränkung durch Verhakung ableiten. Verhakungen wirken oberhalb einer Konzentration, bei der die Knäuel das Lösungsvolumen erfüllen, wahrscheinlich aber auch schon unterhalb davon. Bei sehr hohen Konzentrationen können Verhakungsstrukturen mit anomal starker Konformationsbehinderung entstehen. Die Quellung und das Dehnungsverhalten vernetzter, weicher Polymere können erst bei Berücksichtigung der Verhakung verstanden werden.

1. Einleitung

Lange Fadenmoleküle haben in verdünnten Lösungen^[1] und in Schmelzen^[2] nachweislich eine Konformation, die einem Fadenknäuel ähnelt und bei einem Polystyrol mit dem Molekulargewicht $M = 1 \cdot 10^6$ in Toluol einen Knäueldurchmesser um 100 nm hat. Solche Knäuel sind nahezu kugelförmig und haben in diesem Fall ein Volumen V von rund $3 \cdot 10^8$ ml pro mol. Die Polymerkonzentration im Knäuel ist M/V und beträgt hier etwa 0.3 Gew.-%. In Lösungen, die mehr als 0.3 Gew.-% eines solchen Polymers enthalten, können sich die Knäuel gegenseitig durchdringen oder der Durchdringung durch Schrumpfen ausweichen. Die Knäuel sind energetisch bevorzugte, also stabile Konformationen und kehren nach einer Verformung rasch in die Ausgangsform zurück (Gummi-

elastizität^[3]). Infolgedessen schrumpfen sie beim Konzentrieren von Lösungen nur wenig und sind auch in Schmelzen so groß, daß sich bei so langen Fadenmolekülen wegen der hohen Polymerkonzentration der Schmelze größenordnungsmäßig 10^2 Moleküle im Volumen eines Knäuels aufhalten müssen. Wenn sich aber mehrere Knäuel unter Erhaltung der Knäuelkonformation durchdringen, berühren sich Kettenstücke im Laufe der ständigen Kettenbewegung (Konformationsänderung), und zwar in einigen Fällen so, daß sich eine Kette um die andere schlingt und deren Bewegungsmöglichkeiten einschränkt. Ein solcher Kontakt zweier Ketten wirkt dann kurze Zeit wie eine Hauptvalenzverknüpfung der Ketten.

Diese Vorstellung von einer physikalischen Vernetzung durch Verhakung („entanglement“) ist schon vor Jahrzehnten formuliert worden (Übersicht siehe^[4]), fand aber nur langsam eine Anwendung bei der theoretischen Deutung der Eigenschaften von Polymeren und ihren Lösungen^[4–6]. Eine solche konformativ bedingte Wechselwirkung der Polymermoleküle

[*] Dr. M. Hoffmann
Bayer AG, Zentrale Forschung, Wissenschaftliches Hauptlabor
5090 Leverkusen

beruht nicht auf einer speziellen Nebenvalenz-Wechselwirkung zwischen ihnen und tritt deshalb allgemein in Lösungen und Schmelzen, aber auch in teilkristallinen und vernetzten Polymeren auf. Da die Verhakung viele Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe und ihrer Lösungen beeinflusst, sollen ihre Grundlagen und Wirkungen zusammenfassend betrachtet und für nichtkristalline Systeme quantitativ formuliert werden.

2. Die molekulare Vorstellung

Die Gestalt langer Moleküle entspricht weitgehend einem Irrflugweg, wie er entsteht, wenn man starre Kettenstücke bestimmter Länge (Segmente) so aneinanderreihet, daß die Richtung des letzten Stückes völlig unabhängig von der Richtung des vorhergehenden Stückes ist und alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten^[7]. Diese Segmente der Länge l ersetzen gleich lange, als starr angenommene (eventuell gekrümmte) Kettenstücke. Der Abstand h der Enden einer genügend langen Kette aus Z Segmenten ist dann im Mittel ein Vektor der Länge $l\sqrt{Z}$. Ist Z groß, so kann man die Kette in Teilstücke („subchains“) mit je Z_i Gliedern zerlegen, wobei jedes Teilstück der Kettenstatistik folgt (also $h_i = l\sqrt{Z_i}$). Die Vektoren h_i stehen an den Verknüpfungsstellen im Mittel senkrecht aufeinander, was man leicht einsieht, wenn man den Fall $Z = 2Z_i$ betrachtet. Hierbei ist $h = l\sqrt{Z}$ und $h_i = l\sqrt{Z_i}$, so daß $h = \sqrt{2} \cdot h_i$ die Diagonale in einem Quadrat der Seitenlänge h_i ist.

Für die folgende, größenordnungsmäßige Betrachtung kann man das Segmentmodell zum Perlschnurmodell vereinfachen, also annehmen, daß die Segmente kompakte Kugeln sind, die in einer Schmelze nahezu eine dichteste Kugelpackung bilden und sich dabei etwas verformen, so daß keine Hohlräume verbleiben. Man kann dann mit M_s , dem Segment-Molekulargewicht, berechnen, wieviele Segmente 1 cm^3 der Schmelze (Dichte ρ) enthält ($N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$):

$$N_s = \frac{\rho \cdot N_A}{M_s} \quad (1)$$

Schätzt man ab, wie viele Bindungen notwendig sind, damit die Richtung einer Polymethylenkette in jeder Raumrichtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit fortgesetzt werden kann (Voraussetzung des Segmentmodells), so erhält man für das Segment-Molekulargewicht M_s in Übereinstimmung mit Abschätzungen aus gemessenen Knäueldimensionen^[8] Werte um 170, so daß bei Polyethylen N_s etwa $3 \cdot 10^{21}$ ist.

Nun soll berechnet werden, wieviele Kontakte verschiedener Ketten in 1 cm^3 dieser Schmelze vorliegen. Abbildung 1 zeigt zwei Makromoleküle A und B einer Schmelze, die sich beim Segment a der Kette A berühren. Das Segment a hat zwölf nächste Nachbarplätze, von denen zwei durch die Fortsetzung der Kette A belegt werden. Darüber hinaus werden durch Rückknäuelung der Kette A weitere p nächstbenachbarte Plätze des Segmentes a durch Segmente der Kette A belegt.

Will man die Rückknäuelungszahl p abschätzen, so muß man bedenken, daß das dritte Segment (von a aus gerechnet) von zwölf möglichen Plätzen vier belegen kann, die Nachbarplätze von a sind, daß es also $4/12 = 0.33$ Nachbarplätze von a belegt. Man kann diese Überlegung für weitere Segmente fortsetzen, wobei man nun die Positionen des dritten Segmen-

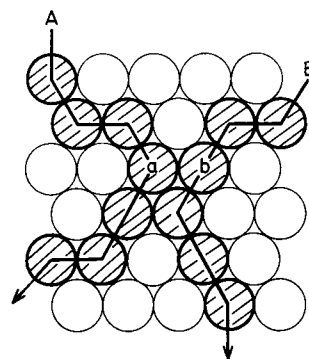


Abb. 1. Zwei Fadenmoleküle A und B, deren Segmente in der Schmelze eine dichteste Kugelpackung bilden (zweidimensional dargestellt).

tes zu berücksichtigen hat. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit P eines weiter entfernten Segmentes in einem Nachbarplatz von a läßt sich dann mit der bekannten statistischen Funktion^[10] für den Fadenendenabstand berechnen (α ist der Expansionsfaktor nach Flory^[10]):

$$P(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{3}{2\pi Z l^2 \alpha^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3}{2 Z l^2 \alpha^2} (x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz \quad (2)$$

Jeder der zwölf Nachbarplätze hat für $l=1$ das Volumen $dx dy dz = 1$ und in Gl. (2) den Exponenten $-3/(2Z\alpha^2)$. Die zu p führende Summierung über alle Werte der 12 $P(Z_i)$ sollte allerdings schon bei kleinem Z_i beendet werden: Verhakungen werden ständig aufgelöst und in Gegenwart anderer Verhakungen neu gebildet; dabei enthalten die Netzbögen des Verhakungsnetzwerks, d.h. die Kettenstücke zwischen den Verhakungspunkten, in Schmelzen nur verhältnismäßig wenige [siehe Gl. (17)] Segmente, von denen sich sicher nur ein kleiner Teil ohne starke Verspannung des Netzbogens bei Segment a aufhalten kann. Ein Kontakt der Kette A bei Segment a mit weit entfernten Segmenten derselben Kette sollte deshalb als Kontakt verschiedener Ketten betrachtet werden. In Lösungen umfassen die Netzbögen viel mehr Segmente als in Schmelzen, so daß p dort größer sein kann als in Schmelzen, für die man Werte von p um 1 schätzt.

Beachtet man, daß sich Kette A bei Segment a von zwei Richtungen her rückknäuel, so findet man, daß von den zwölf Nachbarplätzen des Segmentes a in Schmelzen $2 + 2p \approx 4$ Plätze von Segmenten der benachbarten Kettenstücke der Kette A belegt werden. Die verbliebenen $12 - 4 = 8$ Nachbarplätze des Segmentes a können nun von Segmenten anderer Ketten belegt werden. Besetzt Kette B einen solchen Platz mit Segment b, so haben a und b vier gemeinsame nächste Nachbarn, von denen im Mittel $4 \cdot 4/12$ von Kette A und ebenso viele von Kette B belegt werden. Kette B nimmt also $1 + (4/3) = 2.3$ Nachbarplätze von a ein. Die für Kontakte mit anderen Ketten freien acht Plätze bei a können also von $8/2.3 = 3.5$ fremden Ketten besetzt werden. Bei einer Abzählung aller N_K Kontakte verschiedener Ketten in 1 cm^3 der Schmelze wird jeder Kontakt von zwei Segmenten her, also doppelt gezählt, so daß man für die Kontaktzahl N_K findet^[9]:

$$N_K = \frac{3.5}{2} N_s \quad (3)$$

Für Polyethylen erhält man so mit Gl. (1) $N_K = 5 \cdot 10^{21}$.

Nun ist noch zu klären, welcher dieser Kontakte als Verhakung angesehen werden darf. Verhakungen sollen Kontakte sein, die viele Konformationsänderungen der Ketten überstehen und deshalb so langlebig sind, daß sie wie Vernetzungsstellen wirken, also gummielastische Deformationen der Schmelzen erlauben. Abbildung 2 zeigt eine solche Kontaktstelle der Ketten A und B. In dieser Darstellung^[9] werden die Ketten nur noch über die Vektoren h_i von Teilstücken der Ketten symbolisiert, die hier die Bezeichnungen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 tragen. Diese Vektoren enden außen in weiteren Verha-

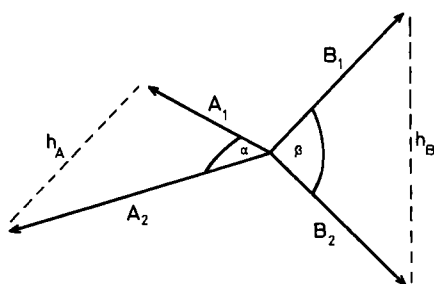


Abb. 2. Zwei Fadenmoleküle A und B berühren sich in einem Punkte. Ihre Kettenteile („subchains“) werden durch die Vektoren A_i und B_i symbolisiert. Die Vektoren h_A bzw. h_B verbinden die Endpunkte zweier Kettenstücke, die sich ihrerseits in weiteren Verhakungspunkten befinden [9].

kungspunkten der Ketten A bzw. B. Hätte der Kontakt der Ketten A und B eine Form wie in Abbildung 1, so würde er durch die üblichen Konformationsänderungen der Ketten schnell gelöst. Übliche Konformationsänderungen lassen im Mittel die Länge der Vektoren A_1 , A_2 , B_1 , B_2 sowie die im Mittel rechten Winkel α zwischen A_1 und A_2 sowie β zwischen B_1 und B_2 ungeändert. Den nun noch erlaubten Konformationsänderungen entsprechen also Schwenkungen der Kette A (oder B) um den Vektor h_A (bzw. h_B). Man kann nun leicht Bedingungen formulieren, unter denen der Kontakt der Ketten A und B durch solche Schwenkungen nicht gelöst wird. Dabei hat man zu beachten, daß die h_A und h_B jede räumliche Lage zueinander haben können. Der Kontakt wird nicht gelöst, wenn folgende geometrischen Bedingungen erfüllt sind (für $\alpha = \beta = 90^\circ$):

a) Kette B berührt Kette A im inneren Winkel der Vektoren A_1 und A_2 . Dies geschieht mit der Wahrscheinlichkeit $W_a = 1/4$ ($= 90^\circ/360^\circ$).

b) Vektor B_1 liegt oberhalb und Vektor B_2 unterhalb der Ebene der Vektoren A_1 und A_2 : $W_b = 1/2$.

c) Wenn die Ebene der B_i senkrecht auf der der A_i steht, weist B_1 in einen Raumwinkel, der dem Oktanten entspricht, der schräg „gegenüber“ dem inneren Winkel von A_1 und A_2 liegt: $W_c = 1/4$. W_c ändert sich nicht, wenn die Ebene der B_i nicht senkrecht auf der der A_i steht.

Der Anteil $W = W_a \cdot W_b \cdot W_c = 0.031$ aller N_K Kontakte ist danach langlebig. Solche Kontakte sind Verhakungen, die nur gelöst werden, wenn in einem kooperativen Prozeß auch noch benachbarte Verhakungen gelöst werden.

Man kann diese Überlegung nun auf Fälle übertragen, bei denen die Winkel α und/oder β nicht 90° sind.

Ist $\beta = 90^\circ$, so ist W_2 stets $1/2$ und $W_1 = \alpha/360$ sowie $W_3 = (180 - \alpha)/360$. Die Wahrscheinlichkeit $W_{\alpha\beta}$ beträgt dann

$$W_{\alpha\beta} = \frac{8}{360^4} [\alpha(180 - \alpha) \cdot \beta(180 - \beta)] \quad (4)$$

α und β können alle Werte von 0 bis 180° annehmen, so daß die Häufigkeiten proportional $\sin \alpha$ bzw. $\sin \beta$ sind, das Maximum der Häufigkeitsverteilung bei statistischen Konformationen bei 90° liegt und die Hälfte aller Fälle Winkel zwischen 60 und 120° hat. Multipliziert man $W_{\alpha\beta}$ mit den entsprechenden Werten der Häufigkeit von α und β und mittelt, so erhält man $W_R = 2/\pi^4 = 0.021$. W_R ändert sich nicht, wenn man zuläßt, daß die Vektoren A_1 , A_2 , B_1 und B_2 verschiedene Längen haben. Wenn aber Verhakungen lange genug beständig sind, „vergessen“ die A_i und B_i , zu welcher Kette sie gehören, und zeigen deshalb im Mittel in die Ecken eines Tetraeders. Die Häufigkeitsverteilung der Winkel hat dann ein Maximum bei 109.5° , so daß die Wahrscheinlichkeit \bar{W} auf $\bar{W}_{109.5} = 0.018$ sinkt^[9]. Die Verhakungszahl N_v beträgt dann

$$N_v = 0.018 N_K \quad (5)$$

Für Polymethylenschmelzen erhält man mit Gl. (4) und Gl. (3) $N_v = 9 \cdot 10^{19}$.

Die bisherige Ableitung vernachlässigt die Wirkung von Endgruppen, nimmt also unendlich lange Moleküle an. Haben die Netzbögen des Verhakungsnetzwerks das Molekulargewicht M_c und die Moleküle das Molekulargewicht M , so können Netzwerke nur gebildet werden^[3], wenn die bei vernetzenden Polymerisationen bekannte Bedingung^[11] für den Aufbau eines durchgehenden Netzwerkes erfüllt ist:

$$2M_c \leq M \quad (6)$$

Bei der Ableitung von Gl. (5) war es ferner unwichtig, daß einige solcher Verhakungen leichter lösbar sind als andere. So enthält die nach Gl. (5) berechnete Verhakungszahl auch solche Verhakungen, bei denen das Wertepaar α und β oder die Position von Kette A zu Kette B soeben noch die geometrischen Bedingungen einer Verhakung erfüllen. Schon geringfügige Diffusionsbewegungen der benachbarten Verhakungspunkte können solche Verhakungen lösen, so daß sie sicher kurzlebiger sind als andere.

Außerdem wurde nicht berücksichtigt, wie leicht die Ketten voneinander abgleiten können und wie weit die interessierende Verhakung vom Kettenende entfernt ist. Diffusionen des Kettenendes können ja nahe am Kettenende gelegene Verhakungen schneller lösen als weiter entfernte^[9]. Solche Betrachtungen werden in Abschnitt 4 wieder aufgenommen.

Hier sei noch erwähnt, daß die durch Gl. (5) gegebene Verhakungszahl N_v sich schon in Abwesenheit jeder Langzeitrelaxation verringert, wenn das Verhakungsnetzwerk einer Scherung oder Deformation unterworfen wird^[12]. Durch die Verformung werden nämlich die Winkel α und β und damit die geometrischen Voraussetzungen der Verhakung geändert. Die tetraedrische Verhakung (Abb. 3) wird gelöst, wenn genügend starke einachsige Dehnungen in Richtungen erfolgen, die nicht im eingezeichneten Kugelschalenteil (oder entgegengesetzt) liegen, weil die Dehnungsrichtungen dann einen kleineren Winkel als 90° mit einem oder mehreren der interessierenden Kettenvektoren bilden. Rein geometrisch, also auch in kürzesten Zeiten, verringert eine hohe Dehnung die Anzahl Verhakungspunkte im Einheitsvolumen auf den Bruchteil X.

$$X = \frac{\alpha}{180} \sin\left(\frac{180 - \beta}{2}\right) \quad (7)$$

Mittelt man über alle α und β entsprechend ihrer Häufigkeit, so erhält man^[12] für ein Maximum der Häufigkeitsverteilung von 90° $\bar{X}=0.33$ und für 109.5° einen fast ebenso großen Wert. Läßt man eine nur geringfügige Relaxation oder ein Rutschen der zum Teil sehr ungleich gedehnten Netzbögen in den Verhakungspunkten zu, so verringert dies die Anzahl der verbliebenen Verhakungspunkte weiter auf nahezu Null.

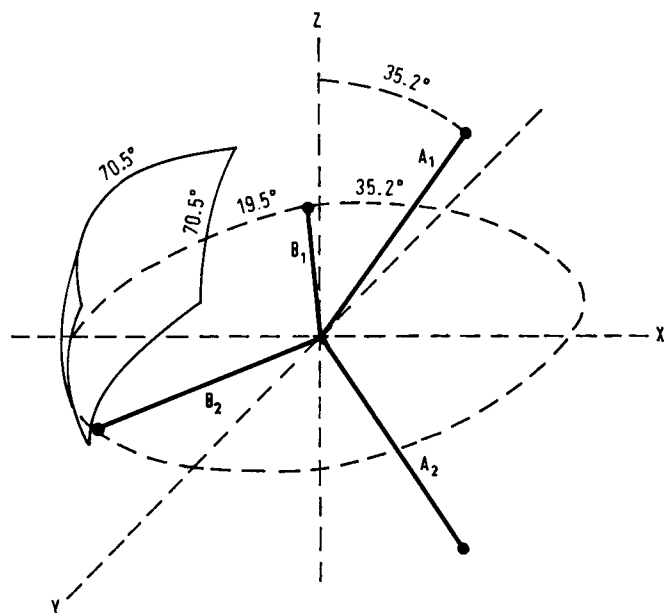


Abb. 3. Bei einer Dehnung werden die Raumrichtungen und Längen der Vektoren an einem (tetraedrischen) Kontaktpunkt zweier Ketten deformiert, so daß die Verhakung nicht mehr dieselbe Wahrscheinlichkeit $W_{\alpha\beta}$ [siehe Gl. (4)] wie vor der Dehnung hat [12].

Wichtig ist dabei, wie kleine Dehnungen die Verhakungszahl N_v verringern. Die Enden der Vektoren A_1 , A_2 , B_1 und B_2 können jeden beliebigen Punkt der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $|A|$ belegen. Durch Deformation (Dehnungsverhältnis $\lambda = L/L_0$) geht eine solche Kugel in ein Rotationsellipsoid ($a = |A| \cdot \lambda$, $b = |A|/\sqrt{\lambda}$) über, so daß jeder Vektor im Mittel eine größere Länge $|A_\lambda|$ einnimmt^[3]:

$$|A_\lambda|^2 = |A|^2 \left(\frac{\lambda^2}{3} + \frac{2}{3\lambda} \right) \quad (8)$$

Die Koordinaten x (in Dehnungsrichtung) und y jedes Vektor- endpunktes haben sich dabei in $x' = x \cdot \lambda$ und $y' = y/\sqrt{\lambda}$ verändert, so daß ein anfangs mit der x -Achse gebildeter Winkel γ eines solchen Vektors ($\tan \gamma = y/x$) in den Winkel γ' ($\tan \gamma' = y'/x' = \tan \gamma / \lambda^{1.5}$) übergeht. Setzt man die Länge $|A_\lambda|$ in die Gleichung des Rotationsellipsoids ein, so erhält man den dazu passenden Winkel α' zwischen zwei Vektoren zu $\tan(\alpha'/2) = \pm 1/\lambda^{1.5}$. Die Winkel α und β betragen vor der Dehnung im Mittel 90° und gehen in kleinere bzw. größere Winkel α' und β' über. Infolgedessen nimmt $W_{\alpha\beta}$ [Gl. (4)] auf $W_{\alpha'\beta'}$ ab, d.h. die Verhakungszahl N_v sinkt auf N'_v . Der Faktor f_λ ($= W_{90,90,\lambda}/W_{90,90,\lambda=1}$) gibt den Anteil der Verhakungen an, die bei λ (bezogen auf die Zahl bei $\lambda=1$) noch vorhanden sind (Abb. 4a). Die elastische Rückstellkraft eines Verhakungsnetzwerkes ist (bezogen auf den Querschnitt der gedehnten Probe) deshalb nicht wie bei Hauptvalenznetzwerken proportional $\lambda^2 - 1/\lambda$ [siehe Gl. (9)], sondern proportional $(\lambda^2 - 1/\lambda) \cdot f_\lambda$. Abbildung 4b zeigt den Verlauf dieser Funktion. Oberhalb einer bestimmten Dehnung würde die Rückstellkraft mit

weiterer Dehnung abnehmen. Das Verhakungsnetzwerk bricht also bei Deformationen um $\lambda=2$ zusammen. Das experimentell gefundene Dehnungsgesetz von nicht vernetzten, sehr langsam relaxierenden Polymeren bestätigt, daß die Verhakungszahl N_v in der hier abgeleiteten Form mit λ abnimmt^[12]. Ferner zeigt die Schubspannung, bei der Strukturviskosität auftritt, daß Verhakungsnetzwerke bei bestimmten Dehnungen zusammenbrechen (siehe Abschnitt 5).

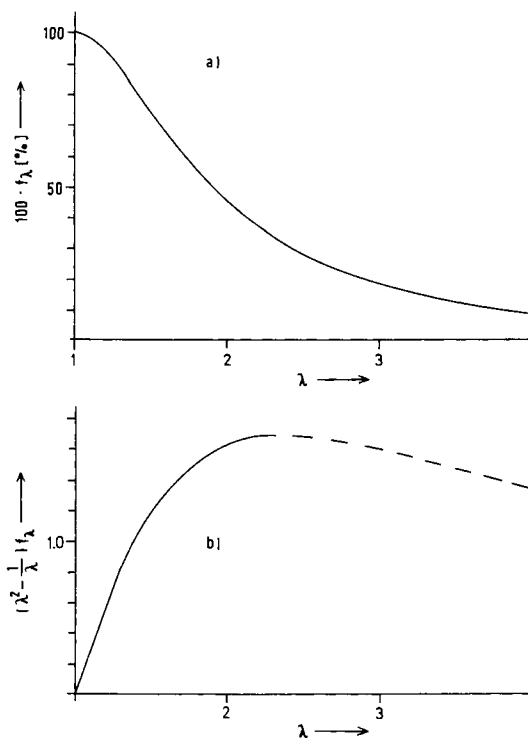


Abb. 4. a) Der Prozentsatz wirksamer Verhakungen als Funktion des Dehnungsverhältnisses λ . $f_\lambda = W_{90,90,\lambda}/W_{90,90,\lambda=1}$ ist nicht genau $1/\lambda$, wie die Mooney-Rivlin-Gleichung fordert [19]. b) Die durch den Relaxationsmodul G_r (bei $\lambda=1$) dividierte Rückstellkraft σ_r eines Verhakungsnetzwerkes in Abhängigkeit vom Dehnungsverhältnis λ [vgl. Gl. (9)]. Wenn λ größer ist als dem Maximum der Kurve entspricht, stellt sich kein Gleichgewichtswert mehr ein: Die Probe fließt, und zwar nach einem anderen Mechanismus als durch die übliche, auch bei kleinem τ auftretende Konformationsänderung, die Verhakungen ab- und aufbaut. Die Beziehung gilt für beliebige Polymere.

Die bisherigen Betrachtungen vernachlässigen, daß in Verhakungsnetzwerken der unverdünnten Polymere (und in sehr konzentrierten Lösungen) die Netzbögen zwar zu einem entlang der Kette benachbarten, nicht aber zu einem räumlich benachbarten Netzknoten führen, sondern zu einem weiter entfernten (Abb. 5) (siehe auch Abschnitt 8). Dehnt man ein

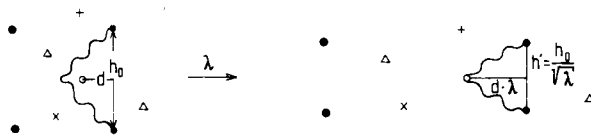


Abb. 5. Bei hohen Konzentrationen sind die Abstände der Verhakungspunkte kleiner als die Abstände von Netzbogenenden. Dann sind gleichsam mehrere einfache Netzwerke ineinandergestellt (verschiedene Punktsymbole für jedes Netzwerk). Deformiert man ein solches System, so erzeugt man vorher nicht vorhandene Kontakte, die im Zustand der Dehnung nicht mehr leicht gelöst werden, also wie zusätzliche Verhakungspunkte wirken [12].

solches Netzwerk, so entfernen sich die interessierenden Volumenelemente in Dehnungsrichtung voneinander. Weil dabei die Konturlänge der Netzbögen erhalten bleibt, berührt

der Netzbogen schließlich einen räumlich benachbarten Netzknoten^[12] (Abb. 5). Schon eine geringe Dehnung kann auf diese Weise zu größeren Verhakungszahlen führen, schätzungsweise^[11] zu $(5/3)N_{v,\lambda=1}$. In Gl. (5) ist deshalb $N_{v,\lambda=1}$ nach geringer Dehnung durch $(5/3)N_{v,\lambda=1}$ zu ersetzen.

3. Folgerungen aus der molekularen Vorstellung und ihre experimentelle Überprüfung mit Hilfe des Relaxationsmoduls

Man kann Gl. (5), das Ergebnis der molekularen Vorstellung, überprüfen, indem man untersucht, ob Schmelzen hochelastische Eigenschaften haben. Tatsächlich findet man nach Abbildung 6 oberhalb der Erweichungstemperatur nach schneller Verformung Rückstellkräfte σ , die über längere Zeiten nahezu konstant bleiben (Plateau des Relaxationsmoduls im Gummibereich der Relaxation). Mit dem Dehnungsverhältnis $\lambda = L/L_0$ kann man die Relaxationsmoduli E_r oder $G_r = 3E_r$ (G_r = Schubmodul bei Experimenten mit $f_\lambda \approx 1$) berechnen^[3]:

$$\sigma_r = G_r \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) = 2N_v kT \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (9)$$

G_r ist bei genügend hohen Molekulargewichten $2N_v$, der Netzbogenzahl pro cm^3 der Schmelze, proportional und hat erst dann eine endliche Größe, wenn das Molekulargewicht M (M_n = Zahlenmittel der Molekulargewichte des Polymers) des Polymers den Wert $2M_c$ überschreitet (Abb. 6).

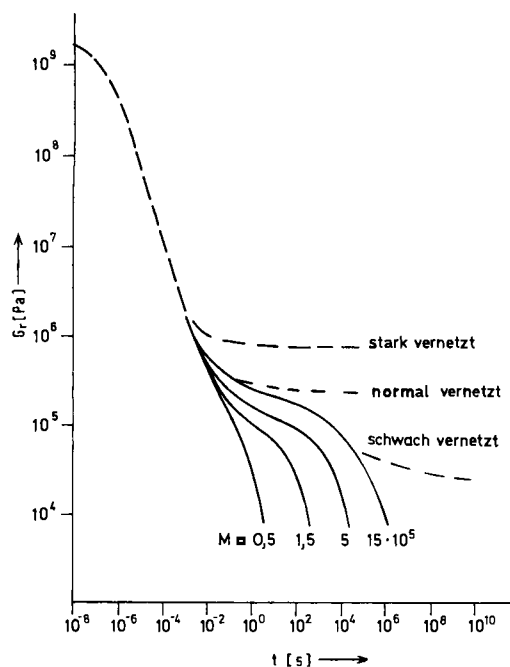


Abb. 6. Nach momentaner Dehnung treten bei *cis*-1,4-Polyisopren Rückstellkräfte σ_r (und daraus berechnete Relaxationsmoduli G_r) auf, die mit zunehmender Belastungsdauer abnehmen. Bei nicht vernetzten Proben mit Molekulargewichten $M > 2 \cdot 10^4$ beobachtet man, daß G_r über eine gewisse Zeit hinweg nahezu konstant bleibt (Plateau des Moduls im Gummibereich der Relaxation). G_r ist dort nahezu unabhängig vom Molekulargewicht und einer schwachen Hauptvalenzvernetzung^[14].

Bei wesentlich größeren M ist G_r jedoch unabhängig von M . Die Vorstellung von der Verhakung läßt diesen Befund erwarten, weil bei $M < 2M_c$ die bekannte Bedingung zum

Aufbau eines Netzwerkes [siehe Gl. (6)] nicht erfüllt ist. Andererseits sollte für $2M_c \ll M$ die Verhakungszahl nicht vom Molekulargewicht abhängen, weil die wenigen Kettenenden den Relaxationsmodul nicht beeinflussen.

Nach Gl. (9) mißt man bei Polyethylenschmelzen bei 120°C einen Modul G_r um $1,1 \cdot 10^6$ Pa, also bei 25°C eine Verhakungszahl $N_v = 8 \cdot 10^{19}$. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem bei Gl. (4) geschätzten Wert ist angesichts der Unsicherheit in der Segmentgröße, der groben Näherung der hier verwendeten molekularen Vorstellung und der Unsicherheit in der Umrechnung von 120 auf 25°C viel zu gut. Das Experiment bestätigt also die molekulare Vorstellung zumindest größenordnungsmäßig und ermuntert zu weiteren Schlüssen.

Dazu sei daran erinnert, daß das Segmentmodell die Konformationen einer Kette aus CH_2 -Gruppen, die über die üblichen Valenzwinkel miteinander verknüpft sind, richtig wiedergibt. Man verwendet lediglich die Hilfsgröße „Segment“, um die Statistik zu vereinfachen. In Wirklichkeit sind die hier zu betrachtenden Kugeln die CH_2 -Gruppen der Polymethylenkette, die über besondere Valenzwinkel verbunden sind. Würde man einer Polymethylenschmelze Oligomere der Lösungsmittelmoleküle hinzufügen, die die Größe eines Segmentes (oder im anderen Bilde die Größe von CH_2 -Gruppen) besitzen und die Kettenkonformation durch besondere Wechselwirkungen mit dem Polymer nicht verändern, so würden die Lösungsmittelmoleküle einige Nachbarplätze jedes Segmentes besetzen und damit die Anzahl der Kontakte zwischen verschiedenen Ketten (Kontaktzahl N_K) verringern. Die Wahrscheinlichkeit, mit der Paare aus Segmenten verschiedener Ketten auftreten, ist bekanntlich dem Quadrat des Volumenbruches ϕ des Polymers proportional, sofern die Rückknäuelungszahl p nicht wesentlich von ϕ abhängt:

$$N_{K,\phi} = N_{K,1} \cdot \phi^2 \quad (10)$$

Da sich ferner die geometrischen Bedingungen der Kettenkonformation an Verhakungspunkten durch die Anwesenheit der Lösungsmittelmoleküle nicht ändern, folgt aus Gl. (10) mit Gl. (5) die Verhakungszahl zu^[9]

$$N_{v,\phi} = N_{v,1} \cdot \phi^2 \quad (11)$$

Tabelle 1 zeigt, daß der nach Gl. (9) die Verhakungszahl N_v messende Relaxationsmodul G_r tatsächlich vom Quadrat des Volumenbruches ϕ der hochmolekularen Komponente in Lösungen und Polymergemischen^[9] abhängt. Aus dem rechten Teil von Abbildung 7 kann der gleiche Befund entnommen werden ($f_i \sim G_r$). Anteile eines Polymerisats mit Molekulargewichten $M < M_{c,\phi=1}$ erniedrigen also die Verhakungsdichte.

Betrachtet man nun Schmelzen aus Ketten, deren Seitengruppen so groß sind, daß sie Nachbarplätze eines Segmentes belegen und damit die Verhakungszahl N_v verringern, so sollte ähnlich wie in Gl. (11) das Quadrat des Volumenbruches an Rückgratketten die Verhakungszahl bestimmen. Ist $V_{g,PE}$ das Grundmolvolumen von Polyethylen und V_g das eines Vinylpolymers mit Seitengruppen, so sollte gelten^[9]

$$N_v = 8 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{V_{g,PE}}{V_g} \right)^2 = \frac{0,75 \cdot 10^{23}}{V_g^2} \quad (12)$$

Tabelle 1. Relaxationsmoduli G_r , kritische Schubspannungen τ_w (siehe Text), Netzbogenmolekulargewichte M_c und Grundmolvolumina V_g der Verhakungsnetzwerke linearer Polymere in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und von der Temperatur.

Polymer	T [°C]	V_g [ml·mol ⁻¹]	ϕ	G_r [Pa 10 ⁻⁴]	τ_w [Pa 10 ⁻⁴]	$M_{c,1}$
Polymethylen	+25	31	1	90	—	2500
Polybutadien (Li)	+25	32	1	55	≈ 70	4300
Polyisopren (<i>cis</i> -1,4)	+25	37	1	32	≈ 30	7300
Polyisobutylene	+25	62	1	20	≈ 30	11000
Polydimethylsiloxan	+25	72	1	10	11.0	25000
Polyvinylacetat	+25	73	1	10	8.0	30000
Polystyrol	+25	97	1	5.5	9.0	45000
Polybutylacrylat	+25	129	1	4.0	3.0	65000
Poly-2-ethylhexylacrylat	+25	203	1	3.0	3.0	80000
Polydodecylmethacrylat	+25	285	1	1.7	1.1	140000
Polyisopren (Li)	-51		1	28		
($M = 1.7 \cdot 10^6$)	-22		1	29		
	+25	37	1	30	17	
	+84		1	29		
in Toluol	+25		0.59	10.5	5.3	
	+25		0.44	7.9		
	+25		0.32	3.5	1.5	
	+25		0.26	1.45		
	+25		0.20	0.70		
	+25		0.19	0.90		
	+25		0.17	0.55	0.4	
	+25		0.11	0.13	0.15	
	+25		0.055	0.012	0.015	
Polystyrol	+25	97	0.21	0.56	0.40	
($M = 8 \cdot 10^6$, $U_M \approx 0.3$)	+25		0.13	0.28	0.15	
in Toluol	+25		0.12	0.24	0.13	
	+25		0.059	0.055	0.045	
	+25		0.028	0.006	0.008	
in Dekalin	+25		0.12	0.16	0.14	
	+25		0.058	0.035	0.03	
	+25		0.028	0.005		
Polystyrol	+25	97	0.25	0.76	0.70	
($M = 1.15 \cdot 10^6$)	+25		0.12	0.06	0.14	
in Toluol						
in Dekalin	+25	97	0.25	0.75	0.60	
	+25		0.12	0.050	0.14	

Abbildung 8 und Tabelle 1 beweisen, daß auch Gl. (12) durch das Experiment bestätigt wird^[9]. Dabei wurde bei den Polymeren das Grundmolvolumen V_g oder das Molvolumen eines stets gleich langen Kettenstückes verwendet, das bei Vinylpolymeren der Länge eines Grundmoleküls entspricht. In Gl. (12)

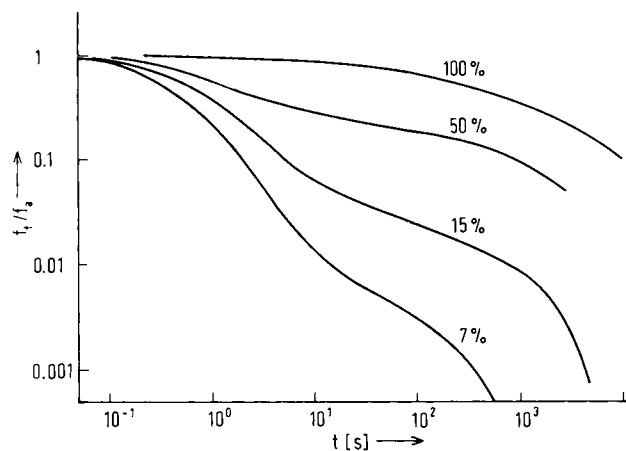


Abb. 7. Rückstellkräfte nach einer momentanen (5 ms) Deformation bei Gemischen aus zwei molekulareinheitlichen ($U_M < 0.02$) Polyisoprenen (Li) ($M_1 = 2 \cdot 10^6$, $M_2 = 1.4 \cdot 10^5$) als Funktion der Belastungszeit bei 22°C. f_t/f_n hat folgende Bedeutung: $f = \sigma/\lambda$ ist die auf den Ausgangsquerschnitt der Probe bezogene Rückstellkraft, und f_n ist bei allen Proben gleich ($G_r = 3.0$ bar; Gl. (9)). Nach Gl. (9) ist $\sigma_r \sim G_r$. Die verschiedenen schnelle Relaxation der Komponenten führt zu stufenförmigen Relaxationskurven der Gemische [9]. Die Zahlen an den Kurven geben den Anteil an M_1 wieder.

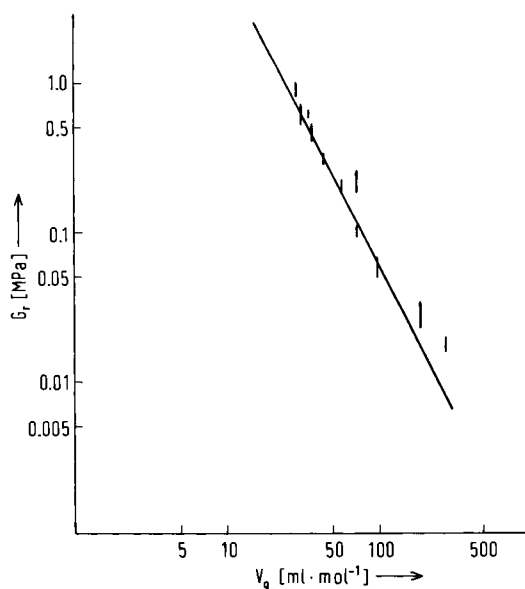


Abb. 8. Nach Abb. 6 gemessene Relaxationsmoduli G_r verschiedener Polymere (Einzelwerte siehe Tabelle 1) als Funktion des Molvolumens V_g eines Kettenstückes, dessen Länge einem Grundmolekül der Vinylpolymere entspricht [9].

wird vorausgesetzt, daß die Rückknäuelungszahl p nicht von der Struktur des Polymers abhängt; besondere Rotationsbedingungen werden also vernachlässigt.

Anstelle der Anzahl Verhakungspunkte in 1 cm³ (N_v) kann man auch M_c , das Molekulargewicht der Netzbögen des Ver-

hakungsnetzwerkes, betrachten (ρ =Dichte des Polymers). Mit den Gleichungen (9), (11) und (12) erhält man

$$G_{r,\varphi} = 2N_{v,\varphi}kT \left(1 - \frac{2M_{c,\varphi}}{M_n}\right) = \frac{\rho\varphi RT}{M_{c,\varphi}} - \frac{2\rho\varphi RT}{M_n} = \frac{2.1 \cdot 10^6 \cdot T \cdot \varphi^2}{V_g^2} - \frac{2\rho\varphi RT}{M_n} \quad [\text{Pa}] \quad (13)$$

$$M_{c,\varphi} = \frac{\rho\varphi N_A}{2N_{v,\varphi}} = \frac{4.1 \cdot \rho V_g^2}{\varphi^2} = \frac{M_{c,1}}{\varphi} \quad (14)$$

Eine Proportionalität von $M_{c,\varphi}$ und $1/\varphi$ ist schon früher auf anderem Wege von Bueche abgeleitet und überprüft worden^[5].

An dieser Stelle soll nun noch eine Folgerung der molekularen Vorstellung besprochen werden, die die Segmentgröße betrifft. Gl. (3) zeigt den Zusammenhang von Segmentzahl N_s und Kontaktzahl N_K bei Ketten ohne Seitengruppen. Seitengruppen verringern nach Gl. (12) die Kontaktzahl proportional $(V_{g,PE}/V_g)^2$. Man kann nun eine scheinbare Segmentgröße dadurch definieren, daß man kugelförmige Segmente annimmt (größere als bei Polyethylen, weil die Kugeln jetzt die Seitengruppen enthalten) und Gl. (3) zur Berechnung der Segmentzahl heranzieht. Dann ist die Segmentzahl in Schmelzen

$$N_{s,sch} = \frac{N_K}{1.75} = \frac{N_{K,PE}}{1.75} \cdot \left(\frac{V_{g,PE}}{V_g}\right)^2 = \frac{1.67 \cdot 10^{24}}{V_g^2} = \frac{N_A}{V_{s,sch}} \quad (15)$$

Hieraus folgt das Segment-Molekulargewicht $M_s = V_{s,\rho}$ in Schmelzen zu^[9]

$$M_{s,sch} = 0.36 \cdot \rho \cdot V_g^2 \quad (16)$$

Experimentell findet man Gl. (16) bestätigt, wobei der Faktor 0.36 aber eher durch 0.2 zu ersetzen ist^[9].

Da nun nach Gl. (13) das Netzbogen-Molekulargewicht $M_{c,1}$ in der Schmelze ebenfalls proportional V_g^2 ist, enthalten die Netzbögen verschiedener Polymere in der Schmelze stets dieselbe kleine Anzahl Segmente^[9]:

$$\frac{M_{c,1}}{M_{s,sch}} = \frac{4.1}{0.36 \text{ bis } 0.2} = 11 \text{ bis } 21 \quad (17)$$

Für nichtideale Lösungen muß Gl. (14) modifiziert werden, wenn der Fadenendenabstand h eines Moleküls in solchen Lösungen um den Flory-Expansionsfaktor^[13] α größer ist als in idealen Lösungen (Index θ) $h = h_\theta \cdot \alpha$. Dann vergrößert sich das Volumen, das ein Kettenstück bestimmten Molekulargewichts M_c als Knäuel einnimmt, um den Faktor α_c^3 , so daß entsprechend mehr fremde Ketten durch dieses Knäuel hindurchführen und Verhakungen bilden können. Außerdem halten sich in jedem Volumenelement um den Faktor α^3 mehr Ketten auf, weil sich bei gegebener Gesamtkonzentration um so mehr Knäuel überlagern, d.h. durchdringen müssen, je größer ihre Knäuel bei gegebenem Molekulargewicht sind, damit die Gesamtkonzentration an jedem Ort erreicht ist. Schließlich steigt aber auch die Segmentlänge unter den üblichen Annahmen ($Z_0 l_0^2 \alpha^2 = Z l^2$ und $Z_0 l_0 = Z l$) um α^2 , das Segment-Molekulargewicht M_s also um etwa α^3 , so daß N_K und damit N_v um α^3 abnehmen sollten. Insgesamt verändert α_c also Gl. (14) zu^[14]

$$M_{c,\varphi} = \frac{M_{c,\theta,\varphi}}{\alpha_{c,\varphi}^3} = \frac{M_{c,\theta,1}}{\varphi \cdot \alpha_{c,\varphi}^3} = \frac{M_{c,1}}{\varphi} \cdot \left(\frac{\alpha_{c,1}}{\alpha_{c,\varphi}}\right)^3 = \frac{M_{c,1}}{f(\varphi)} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\alpha_{c,\varphi}}{\alpha_{c,1}}\right)^3 = \frac{f(\varphi)}{\varphi} = \frac{G_{r,\varphi} + \frac{2\rho\varphi RT}{M_n}}{\left(G_{r,1} + \frac{2\rho\varphi RT}{M_n}\right)\varphi^2} \quad (19)$$

Die experimentellen Relaxationsmoduli bestätigen (siehe Tabelle 1 sowie Abb. 9 und 19) den Einfluß der Güte des Lösungsmittels und damit von α_c .

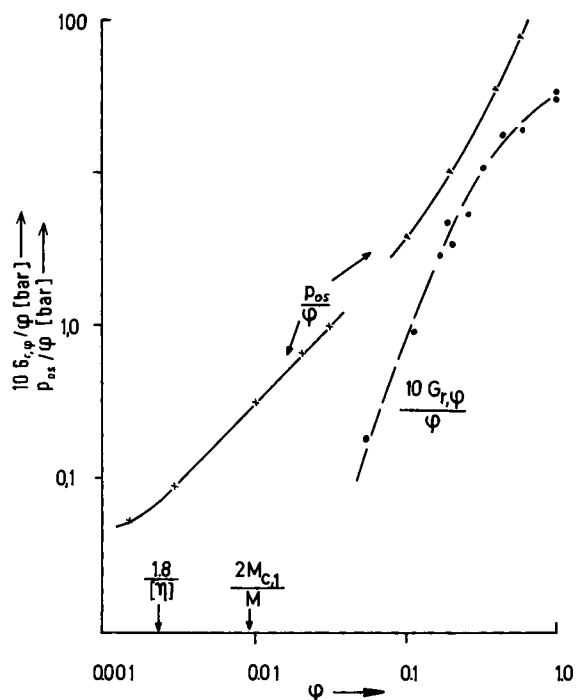


Abb. 9. Durch die Konzentration φ (= Volumenbruch) dividierte Relaxationsmoduli $G_{r,\varphi}$ als Funktion der Konzentration bei Gemischen aus Polyisopren (Cariflex IR 305, $M_w = 1.7 \cdot 10^6$, $U_M < 0.1$) und Toluol, wie sie nach momentaner (5 ms) Stauchung oder Scherung aus dem Relaxationsverhalten (15–3000 ms) gemessen und auf $t=0$ extrapoliert werden können (Hottinger-Meßtechnik, Speicherbild-Oszillograph). Die ebenfalls eingezeichneten osmotischen Drücke p_{os} wurden mit einem automatisch kompensierenden Osmometer gemessen [14] (linker Kurvenast) oder der Literatur [29] entnommen.

Die Temperaturabhängigkeit von $M_{c,1}$ ist nach experimentellen Untersuchungen der Strukturviskosität^[15] und des Relaxationsmoduls (siehe Tabelle 1) in einem Temperaturintervall von etwa 100°C vernachlässigbar gering. Das Modulplateau kann deshalb wohl kaum auf ein Gleichgewicht von Assoziation und Dissoziation der Polymerketten^[3,11] zurückgeführt werden.

4. Einflüsse der Verhakung auf die Vorgänge der Relaxation und des Fließens

Alle bisher geschilderten Messungen zeigen, daß die Verhakungszahl eine Eigenschaft jedes Polymers, also zeitlich konstant ist. Da jedoch nach Abbildung 7 Rückstellkräfte im Laufe der Zeit abgebaut werden und Schmelzen oder Lösungen fließen können, muß man annehmen, daß die gemessenen Verhakungszahlen einem dynamischen Gleichgewicht von Enthakung und erneuter Verhakung entsprechen. Die zugrunde-

liegenden Prozesse sind nicht besondere Assoziationen und Dissoziationen der Polymerketten, sondern die üblichen Konformationsänderungen der Ketten, die Diffusion der Kettenenden durch Verhakungsschlaufen^[6] und kooperative, also gleichzeitige Konformationsänderungen an mehreren benachbarten Verhakungspunkten^[4-6]. Man findet, daß Polystyrolpulver ($M_v \approx 10^5$), die man durch Einsprühen verdünnter Lösungen in ein Vakuum erzeugt hat, sofort nach dem Verpressen (im Vakuum), also etwa 40 Minuten nach dem Versprühen, das übliche Fließverhalten haben. In dieser Zeit muß sich also das Verhakungsnetzwerk gebildet haben. Andere Versuche zeigen, daß große gelöste Moleküle nach momentaner Spaltung in Millisekunden auseinander diffundieren und dann die Spaltstücke die übliche Lichtstreuung aufweisen^[16]. Die Konformationen ändern sich offenbar so rasch, daß auch komplizierte Strukturen, wie z. B. Verhakungsnetzwerke, ausreichend schnell gebildet werden. Weitere Aussagen hierzu liefern Untersuchungen der Kraftrelaxation und des Fließens.

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse von Relaxationsmessungen an Gemischen aus molekulareinheitlichen Polyisoprenen. Man erkennt, daß diese Gemische zwei Arten von Verhakungsnetzwerken bilden. Bei kurzen Zeiten findet man Moduli, die unabhängig von der Zusammensetzung der Gemische oder deren Molekulargewicht M_w (= Gewichtsmittel) sind und dem üblichen Modul der Polyisoprene (Abb. 6) entsprechen. Sie besagen, daß beide Molekülarten gemeinsam ein Netzwerk gebildet haben, dessen Netzdichte unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches ist. Bei langen Zeiten tritt jedoch ein zweites Plateau der Relaxationsmoduli auf, das viel kleinere Moduli aufweist, stark von der Konzentration des hochmolekularen Anteils abhängt und deshalb nur noch auf die Verhakung der größeren Moleküle zurückgeführt werden kann. Dann sind alle Verhakungsstellen, an denen kurze Moleküle teilnahmen, umkonformiert, wobei ihr Anteil an der Rückstellkraft verlorengegangen ist, weil die Ketten gleich viele neue Verhakungen unter Verwendung undeformierter Kettenstücke gebildet haben. Verblieben sind die Verhakungen der größeren Moleküle, die nur in längeren Zeiten lösbar sind, weil der kooperative Prozeß an um so mehr Verhakungspunkten gleichzeitig oder zumindest zeitlich und örtlich koordiniert ablaufen muß, je größer ein Molekül ist.

Bueche^[5] und andere (Übersicht siehe ^[4]) verwendeten die Vorstellung der Verhakung in Theorien des Fließens. Danach hängen die maximale Relaxationszeit t_r im Gummibereich der Relaxation und die ihr proportionale Viskosität η stark vom Molekulargewicht M und der Konzentration ϕ (= Volumenbruch) ab^[17]:

$$t_r = \text{const.} \quad \eta = \text{const.} \cdot M^{3.5} \cdot \phi^4 \quad (20)$$

In Abbildung 7 stehen die Zeiten, in denen die Verhakungsnetzwerke der verschieden großen Moleküle eine Kraftrelaxation auf 1/10 des Ausgangswertes erfahren haben, annähernd im Verhältnis $(M_2/M_1)^{3.5}$, bestätigen also Gl. (20). Auch die Stufenhöhen folgen annähernd dem erwarteten Gesetz, nämlich Gl. (13). Dagegen scheint die Konzentrationsabhängigkeit von t_r in diesem Experiment wesentlich schwächer zu sein als Gl. (20) fordert, weil sich der Vorgang nicht mit einer einzigen Relaxationszeit beschreiben läßt und die maximalen Relaxationszeiten t_r beim Verschwinden der letzten Reste einer Rückstellkraft nur noch unsicher gemessen werden können.

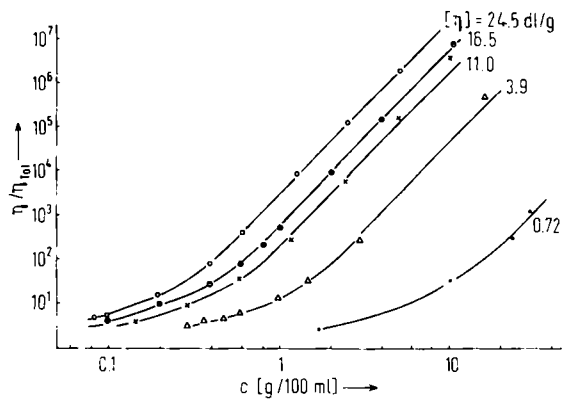


Abb. 10. Relative Viskosität $\eta/\eta_{T=0}$ (aus Fließkurven auf die Schubspannung $\tau=0$ extrapoliert) als Funktion der Konzentration bei Polystyrolfraktionen verschiedenen Molekulargewichts ($[\eta] \approx$ Grenzviskositätszahl in dl/g) in Toluol bei 25°C. Die Viskosität der Lösungen steigt oberhalb einer kritischen Konzentration mit c^4 . Die kritische Konzentration nimmt mit wachsendem Molekulargewicht ab.

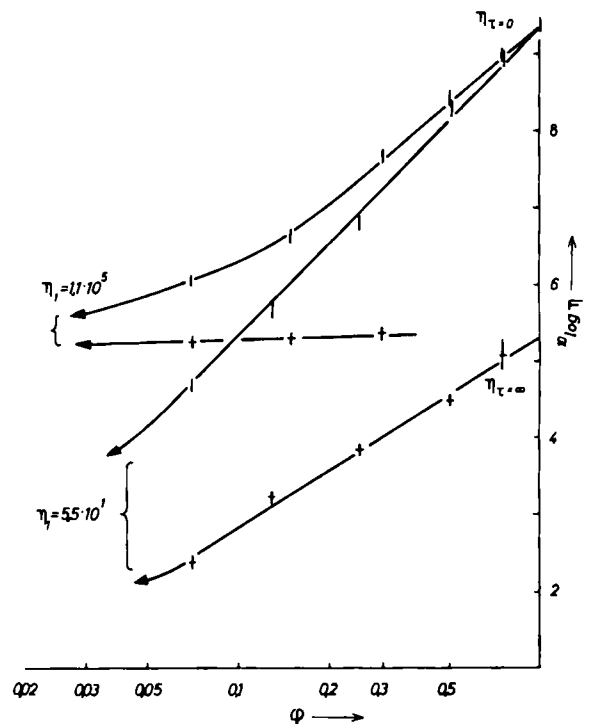


Abb. 11. Fließkurven von Gemischen zweier Polyisoprene (Li, $M_1 = 1.4 \cdot 10^5$ oder $1.2 \cdot 10^6$; $M_2 = 2 \cdot 10^6$, $U_w < 0.1$) liefern auf die Schubspannung $\tau=0$ bzw. $\tau=\infty$ extrapolierte Werte der Viskosität $\eta_{T=0}$ und $\eta_{T=\infty}$, die hier als Funktion der Konzentration (= Volumenbruch ϕ) aufgetragen sind [17]. $\eta_{T=\infty}$ ist so extrapoliert, als ob die Viskosität η_1 der niedermolekularen Komponente unabhängig von τ wäre, und ist bei genügend kleinem η_1 proportional ϕ^2 . $\eta_{T=0}$ ist dagegen bei genügend kleinem η_1 proportional ϕ^4 . $\eta_1 = 1.1 \cdot 10^5$ gilt für $M_1 = 1.4 \cdot 10^5$; $\eta_1 = 5.5 \cdot 10^1$ gilt für $M_1 = 1.2 \cdot 10^6$.

Andererseits bestätigen viele Untersuchungen des Fließens^[17] von Lösungen die durch Gl. (20) ausgedrückte Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 10 und 11). Sie kann natürlich nur gelten, wenn die Voraussetzungen der Gl. (20) zutreffen, wenn also der Expansionsfaktor α und die Rückknäuelungszahl p sowie die Segmentbeweglichkeit nicht stark von ϕ abhängen^[9, 17].

Das Fließverhalten der Schmelzen und Lösungen mit verhakten Molekülen zeigt weitere Wirkungen der Verhakung. Man findet, daß das Grundmolekulargewicht V_g der Polymere einen erheblichen Einfluß hat^[17]:

$$\eta_v = f(T - T_g) \cdot \frac{M^{3.5} \cdot \phi^4}{V_g^{7.5}} \cdot 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (21)$$

$f(T - T_g)$ beschreibt den Einfluß der stark temperaturabhängigen Segmentbeweglichkeit. Fehlt die Verhakung, so beeinflussen M , φ und V_g die Viskosität viel weniger^[17]:

$$\eta = f(T - T_g) \cdot \frac{M^{1.45} \cdot \varphi^2}{V_g^{3.5}} \cdot 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (22)$$

So kommt es, daß die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität bei Molekulargewichten M , die die Netzwerk-Bildungsbedingung [Gl. (6)] erfüllen, Gl. (21) folgt, bei kleineren M aber Gl. (22). Dieser Knick oder Übergang in der $\lg \eta - \lg M$ -Beziehung ist bei vielen Polymeren und Lösungen nachgewiesen^[4, 5, 17, 21].

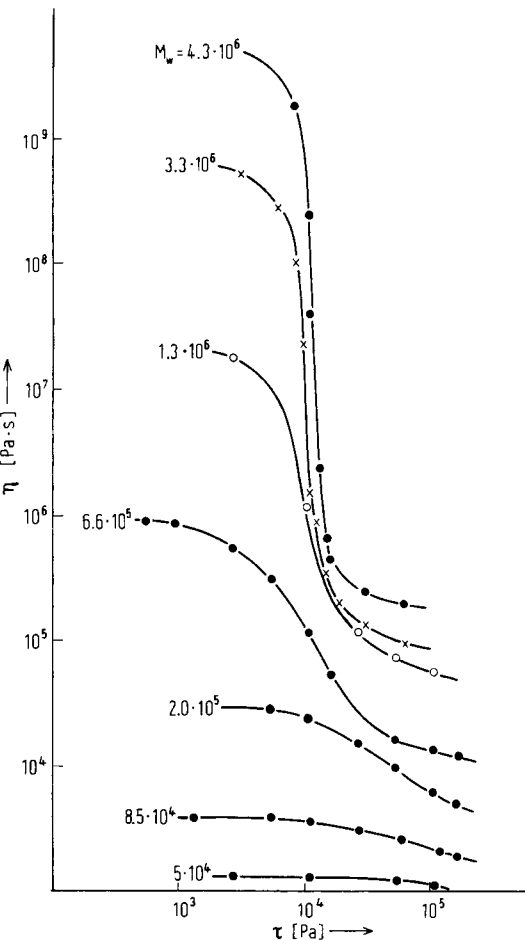


Abb. 12. Fließkurven von unverzweigten Polydodecylmethacrylaten bei 25°C. Bei diesen Polymeren kann man die Fließkurven bis in die Nähe des zweiten Newton-Bereiches messen, ohne daß Schmelzbruch stört [17].

Eine weitere Folge der Verhakung ist das Auftreten einer Strukturviskosität, die viel stärker ist als in Systemen ohne Verhakung der Fadenmoleküle. Werden Schmelzen oder Lösungen, die Gl. (21) folgen, unter höheren Scherkräften zum Fließen gebracht, so nimmt ihre Viskosität mit wachsender Schubspannung τ ab (Abb. 12). Die Viskosität nimmt für sehr große Schubspannungen Werte an, die denen der Gl. (22) entsprechen^[17], sofern nicht vorher Schmelzbruch auftritt. Als Maß für die Stärke der Strukturviskosität ist der Quotient der Viskositäten η_v und η geeignet:

$$\frac{\eta_{\tau=0}}{\eta_{\tau=\infty}} = \frac{\eta_v}{\eta} = 1.54 \cdot 10^{-2} \frac{M^2 \varphi^2}{V_g^4} = \left(\frac{M}{M_{c,\varphi}} \right)^2 \quad (23)$$

Abbildung 13 zeigt Fließkurven von Polyisoprenmischungen^[9] bei kleinen Schubspannungen. Messungen an Lösungen^[18] und an den Gemischen der Abbildung 13 bestätigen nach Abbildung 14 zumindest annähernd Gl. (23), die ja wieder für konstante Expansionsfaktoren α_c und Rückknäuelungszahl-

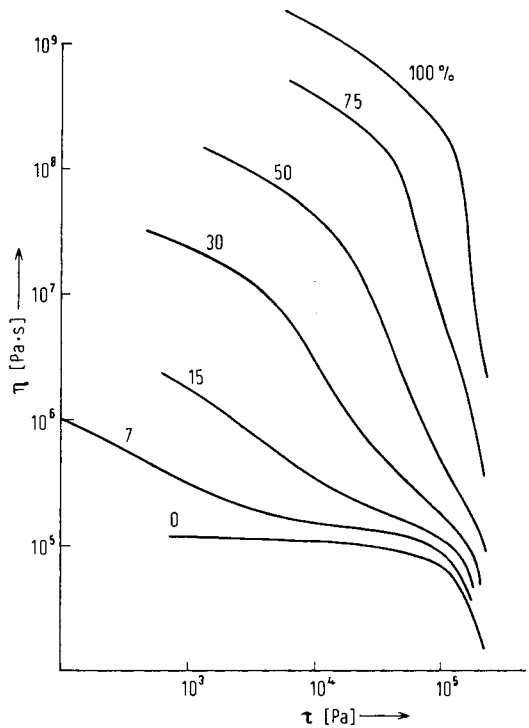


Abb. 13. Fließkurven von Gemischen aus einheitlichen ($U_M < 0.1$) Polyisoprenen ($M_1 = 1.6 \cdot 10^6$, $M_2 = 1.4 \cdot 10^5$) bei 25°C. Ein Zusatz an hochmolekularer Komponente erhöht die Viskosität $\eta_{\tau=0}$ und erzeugt eine Strukturviskosität und einen Wendepunkt der Fließkurven im Bereich $\tau < 10^5$ Pa, die bei einheitlichen Polymeren nicht beobachtet werden [9]. Die Zahlen an den Kurven geben den Anteil an M_1 wieder.

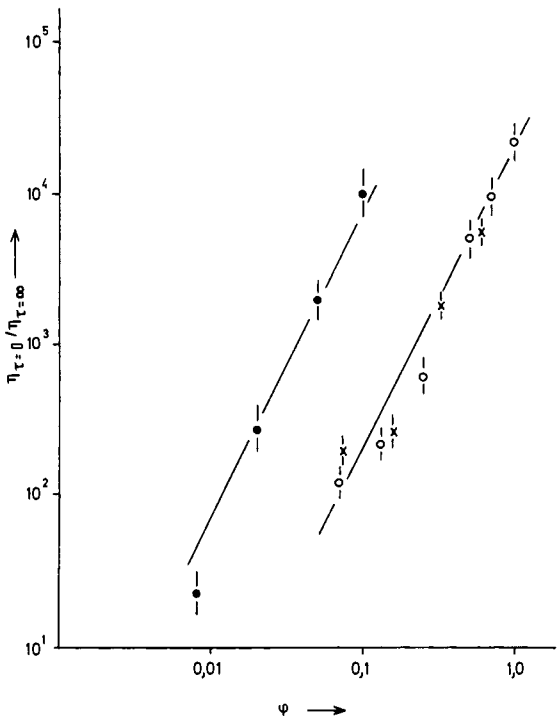


Abb. 14. $\eta_{\tau=0}/\eta_{\tau=\infty}$ als Maß für die Stärke der Strukturviskosität in Abhängigkeit von der Konzentration φ bei Polystyrolen ($M = 1.4 \cdot 10^7$, $U_M \leq 0.3$) in Toluol (●) und bei Polyisoprenen ($M = 1.7 \cdot 10^6$, $U_M < 0.1$) in Polyisoprenen kleineren Molekulargewichts (○, siehe Abb. 13) sowie in Toluol (+) bei 25°C. Die Konzentrationsabhängigkeit bestätigt Gl. (23) ausreichend.

len p formuliert ist. Der Einfluß des Grundmolvolumens V_g ist bei den wenigen untersuchten Polymeren nicht klar zu erkennen, weil offenbar noch weitere Faktoren, z. B. Unterschiede in der Abgleitfähigkeit der Ketten („slipping factor“ nach Bueche^[5]) eine Rolle spielen können. Die experimentell^[1,7] ermittelte Konstante der Gl. (23) stimmt mit der anders gewonnenen Konstante in Gl. (14) überein, in Anbetracht der großen Fehlergrenzen bei der Erstellung von Gl. (23) viel zu gut. Das Ausmaß der Strukturviskosität ist also einfach gleich dem Quadrat der Anzahl Netzbögen pro Molekül – ein deutlicher Hinweis auf einen kooperativen Prozeß. Der experimentelle Befund bestätigt andere theoretische Ansätze^[4,5] nicht so gut.

Um eine stärkere Strukturviskosität der Schmelzen zu erzwingen, benötigt man je nach Polymer verschieden große Schubspannungen. Zur genaueren Diskussion verwendet man die Schubspannung τ_w , die im Wendepunkt der Kurven $\log \eta$ über $\log \tau$ gefunden wird. Abbildung 12 zeigt, daß die τ_w nahezu unabhängig von M sind, also auf eine Wirkung von Verhakungsnetzwerken zurückgeführt werden dürfen. Sie folgen ferner ähnlichen Gesetzen wie G_r ^[9,17]. Gl. (24) faßt Ergebnisse an mehreren Polymeren bei verschiedenen Konzentrationen zusammen (siehe auch Tabelle 1):

$$\tau_w = \frac{5.5 \cdot 10^8 \cdot \varphi^2}{V_g^2} \approx G_r \text{ [Pa]} \quad (24)$$

Man kann diesen Befund so interpretieren, daß stets dieselbe Verformung des Verhakungsnetzwerkes ausreicht, seine Wirkung auf einen bestimmten Anteil zu verringern. Das bestätigt die Überlegungen über die Dehnungsabhängigkeit der Zahl wirksamer Verhakungen, die vermuten lassen, daß $\tau_w \approx 1.6 G_r$ ist (siehe Abb. 4). Der Zusammenbruch der Verhakungsnetzwerke äußert sich auch darin, daß bei hohen Schubspannungen Schmelzbruch auftritt. Infolgedessen sind diese kritischen Schubspannungen proportional φ^2/V_g^2 ^[17,18], sofern^[32] keine Dehnungskristallisation eintritt.

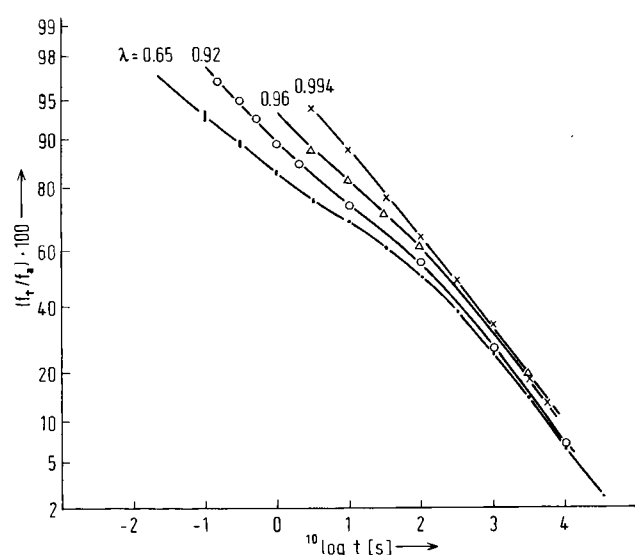


Abb. 15. Die Geschwindigkeit der prozentualen Kraftrelaxation eines unvernetzten Polyisoprens ($M/M_c \approx 130$) nach momentaner (5 ms) Stauchung steigt mit wachsender Deformation wegen der nichtlinearen Form der Gl. (9) und aus demselben Grunde, der auch Strukturviskosität hervorruft (siehe Text). λ = Dehnungsverhältnis. $t_r = \sigma_0/\lambda$ kann für $\lambda \geq 0.92$ nach Gl. (9) mit $G_{r,s} = 3.0$ bar berechnet werden.

Darüber hinaus darf man annehmen, daß unter dem Einfluß einer Last, d. h. einer Deformation der an einer Verhakung beteiligten Kettenstücke, die zu einer Entlastung führenden Diffusionsschritte oder Konformationsänderungen vor anderen bevorzugt werden und so die Enthakung belasteter Bögen beschleunigen^[6,4], die erneute Verhakung aber unbeeinflusst lassen. Daraus würde eine zeitlich abnehmende Verhakung während der Relaxation resultieren.

Die Ursachen für das Auftreten einer Strukturviskosität führen auch dazu, daß Kraftrelaxationen bei starken Dehnungen prozentual rascher verlaufen als bei schwachen Dehnungen. Nach Abbildung 15 sinkt die Halbwertszeit der mechanischen Relaxation mit zunehmender Deformation^[9].

5. Einflüsse der Verhakung auf das Dehnungsverhalten vernetzter Stoffe

Daß die wirksame Verhakungszahl dehnungsabhängig ist, hat auch Bedeutung für die Eigenschaften hauptvalenzvernetzter Stoffe, der Gummis^[12]. Abbildung 6 zeigt ihr Relaxationsverhalten im Vergleich zu dem der unvernetzten Polymere. Bei schwach bis mittelstark vernetzten Proben findet man bei kurzen Belastungszeiten Relaxationsmoduli, die denen der unvernetzten Polymere entsprechen. Erst bei langen Belastungszeiten macht sich die Hauptvalenzvernetzung bemerkbar, weshalb man bei analytischen Dehnungsexperimenten oft mit langen Belastungszeiten arbeitet. Dagegen beobachtet man bei chemisch schwach vernetzten Proben und kurzfristigen, geringen (z. B. periodischen) Deformationen Rückstellkräfte, die nur vom Verhakungsnetzwerk herrühren und nach Abbildung 6 meist größer sind als man aufgrund der geringen

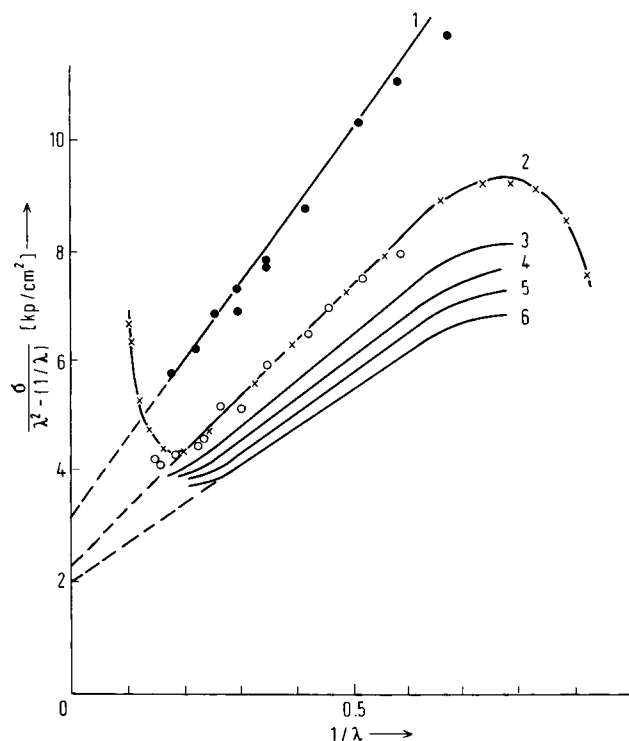


Abb. 16. Nach Mooney-Rivlin-Saunders [19] trägt man den Quotienten aus der Spannung σ (auf den Querschnitt der gedehnten Probe bezogen) und $\lambda^2 - (1/\lambda)$ (λ = Dehnungsverhältnis) über $1/\lambda$ auf. Der linke Ordinatenabschnitt $2C_1$ mißt die Stärke der Hauptvalenzvernetzung. Der rechte Ordinatenabschnitt $2C_2$ mißt die Konzentration der unter den Meßbedingungen wirksamen Verhakungen. $2C_2$ nimmt mit wachsender Belastungszeit ab [12]. Kurven 1 bis 6: $d\lambda/dt = 13, 1.25, 0.12, 0.025, 6.25 \cdot 10^{-3}, 1.25 \cdot 10^{-3}$.

Hauptvalenzvernetzung erwartet. Da aber die Verhakungen nach Abbildung 4 durch starke Deformationen unwirksam werden, kann man die auf der Hauptvalenzvernetzung beruhenden Rückstellkräfte auch bei kurzen Belastungszeiten erkennen, wenn man starke Deformationen verwendet. Bei hohen Dehnungen findet man dann das von der Theorie der Hauptvalenznetzwerke vorhergesagte Dehnungsverhalten^[12]. Bei mittleren Dehnungsgeschwindigkeiten und Deformationen muß man aber die Rückstellkräfte durch eine Auswertung nach Mooney-Rivlin-Saunders^[19] in $2C_1$, den Anteil des Hauptvalenznetzwerks, und $2C_2$, den Anteil der Verhakungen, trennen (Abb. 16).

Der Ordinatenabschnitt des geraden Kurvenstückes bei $\lambda = 1$ ist $2C_2$, der bei $\lambda = \infty$ ist $2C_1$. $2C_2$ sinkt erwartungsgemäß, wenn die Belastungszeiten vergrößert werden. $2C_2$ sinkt ferner, wenn die Probe angequollen wird, was ja die starke Konzentrationsabhängigkeit der Verhakungszahl nach Gl. (13) auch erwarten läßt. Die Experimente bestätigen das folgende Gesetz^[12]:

$$\frac{2C_{1,\varphi}}{\varphi^{1/3}} + \frac{2C_{2,\varphi}}{\varphi^2} = \frac{5}{3} G_{r,\varphi=1} \quad (25)$$

Auch die Bruchspannungen und maximalen Dehnungen steigen im Gummibereich des Relaxationsverhaltens mit der Dehnungsgeschwindigkeit, weil sich bei kurzen Belastungszeiten (schnellen Dehnungen) die Rückstellkräfte auf mehr Kontakte und Verhakungen verteilen als bei langen.

Schließlich werden die maximalen Quellungsgrade vernetzter Proben durch die Verhakung der Fadenmoleküle beeinflusst, weil diese die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen verändert. In den üblichen Quellungsgleichungen ist dann ein Wert des Wechselwirkungsparameters (Flory-Huggins-Parameters) χ_1 zu verwenden^[14], der von Verhakungswirkungen beeinflusst ist, wie nun gezeigt werden soll.

6. Bedeutung der Verhakung für die thermodynamischen Eigenschaften von Lösungen

Wenn Schmelzen oder Lösungen durch eine Verhakung der Fadenmoleküle gummielastisch werden, also ein entropisch bedingtes Erinnerungsvermögen besitzen, und die Verhakungsdichte von der Konzentration abhängt, muß beim Verdünnen solcher Netzwerke eine Entropieänderung ΔS auftreten, die von der Entropieänderung für unverhakete, gelöste Polymere abweicht^[20,14]. Sie kann erhebliche Bedeutung für die thermodynamischen Eigenschaften solcher Systeme haben und soll nun formuliert werden, weil die bisherigen Formulierungen^[21] der statistischen Thermodynamik noch nicht für die experimentelle Prüfung herangezogen werden können.

Legt man eine Kette mit b Bindungen oder Z Segmenten (der Bindungszahl b_s und der Länge $l=1$) an einem Ende so fest, daß die Orientierung des ersten Segmentes bezüglich der Verankerung definiert ist, so hat diese Kette ω_0 Konformationsmöglichkeiten, die sich ausrechnen lassen, wenn das Rotationspotential drei Minima besitzt, sich also jede Bindung in drei Raumrichtungen ausrichten kann^[3]:

$$\omega_0 = 3^b = 3^{b_s Z} \quad (26)$$

Legt man eine solche Kette an beiden Enden fest, z. B. in Verhakungspunkten, so ist nur ein Bruchteil der vorher erlaubten Konformationen möglich. Das kann man leicht einsehen, wenn man eine Kette aus zwei Segmenten betrachtet. Die Endpunkte des zweiten Segmentes belegen gleichmäßig die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius l . Im Mittel bilden das erste und zweite Segment einen Winkel von 90° miteinander. Verlangt man, daß dieser Winkel eingehalten wird, also die Kettenenden den statistischen Mittelwert ihres Abstandes einhalten, so kann das Ende des zweiten Segmentes nur noch Orte auf einem Kreisbogen und nicht mehr auf der ganzen Kugel belegen. Hat also der Endenabstand h der in Gl. (26) betrachteten Kette die Größe des statistischen Mittelwertes, so gilt $h_0^2 = Zl^2$ und mit $l=1$ und Gl. (2) für die Konformationszahl ω_e der beiderseits fixierten Kette^[3]

$$\omega_e = \omega_0 \cdot \left(\frac{3}{2\pi Z \alpha^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-3/2} = \frac{\omega_0 \cdot 0.074}{Z^{1.5} \cdot \alpha^3} \quad (27)$$

Bei stärkerer Verhakung wird nun jedes Polymermolekül mit seinen Z Segmenten in $m+1 = (M/M_e) + 1$ Teile geteilt, von denen $m-1$ Teile Netzbögen mit Z/m Segmenten und zwei Teile Endstücke mit $Z/2$ Segmenten sind. Die Gesamtzahl der Konformationen einer solchen Kette ist ω_m

$$\omega_m = \left(\frac{3^{Zb_s/m} \cdot 0.074}{(Z/m)^{1.5} \cdot \alpha^3} \right)^{m-1} \cdot (3^{Zb_s/2m})^2 = \omega_0 \cdot \left(\frac{0.074}{(Z/m)^{1.5} \cdot \alpha^3} \right)^{m-1} \quad (28)$$

Für die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit von ω_m benötigt man nun die Konzentrationsabhängigkeiten von m und α_c . Nach Gl. (18) ist

$$m_\varphi = \frac{M}{M_{c,\varphi}} = m_1 \cdot \left(\frac{\alpha_{c,\varphi}}{\alpha_{c,1}} \right)^3 \cdot \varphi = m_1 \cdot f(\varphi) \quad (29)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit von $\alpha_{c,\varphi}^3$ folgt nach Gl. (18) aus der von $G_{r,\varphi}$ und $f(\varphi)$ zu

$$\frac{d\alpha_{c,\varphi}^3}{d\varphi} = \frac{\alpha_{c,\varphi}^3}{\varphi} \left(\frac{\varphi f'(\varphi)}{f(\varphi)} - 1 \right) = \frac{\alpha_{c,\varphi}^3}{\varphi} \left(\frac{d \ln G_{r,\varphi}}{d \ln \varphi} - 2 \right) \quad (30)$$

Nun läßt sich die Entropie S_φ des Netzwerks aus N_2 Polymermolekülen und N_1 Lösungsmittelmolekülen angeben^[14].

$$S_\varphi = k N_2 \ln \omega_{m,\varphi} = k N_2 \{ b_s Z \ln 3 + (m_\varphi - 1) [\ln 0.074 - 1.5 \ln (Z/m_\varphi) - \ln \alpha_{c,\varphi}^3] \} \quad (31)$$

Zumindest für $\alpha_{c,\varphi}=1$ stimmt Gl. (31) mit anderen Formulierungen der Netzwerkbildungsentropie^[21] überein.

Außer der auf Gl. (31) beruhenden Mischungsentropie $S_\varphi - S_1$ ist als weiterer Term $-k N_1 \ln(1-\varphi)$ in die Gleichung für die freie Mischungsenthalpie (Index M) einzuführen, weil dieser den Entropiebetrag beschreibt, der einem einzigen Riesenmolekül aus $N_2 \cdot Z$ Segmenten (dem Verhakungsnetzwerk) zuzuordnen wäre^[22]:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M = k T \chi_1 N_1 \varphi - T [S_\varphi - S_1 - k N_1 \ln(1-\varphi)] \quad (32)$$

Den osmotischen Druck p_{os} berechnet man nun, indem man Gl. (31) in Gl. (32) einsetzt und in bekannter Weise partiell differenziert^[22]:

$$p_{os} = -\frac{N_A}{V_1} \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial N_1} \right)_{N_2} \quad (33)$$

V_1 ist das Molvolumen des Lösungsmittels, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$, k die Boltzmann-Konstante. Bei der Durchführung der Differentiation benötigt man $d\alpha_{c,\varphi}^3/d\varphi$ [Gl. (30)], $\alpha_{c,\varphi}^3$ [Gl. (19)] und schließlich die Größe $(\partial\varphi/\partial N_1)_{N_2}$:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_1} \right)_{N_2} = -\frac{N_1}{V_2 N_2} \varphi^2 \quad (34)$$

Man gewinnt so eine Beziehung für p_{os} , die neben dem bekannten Glied, das den Flory-Huggins-Parameter χ_1 enthält^[22], ein weiteres Glied umfaßt, das vom Relaxationsmodul $G_{r,\varphi}$ der Lösung, d. h. ihrer Verhakungszahl N_v abhängt [siehe Gl. (9)]. $f(\varphi)$ ist die in Gl. (18) definierte, experimentell feststellbare Funktion

$$p_{os} = \frac{RT}{V_1} \left[-\ln(1-\varphi) - \varphi - \chi_1 \varphi^2 \right] + G_{r,\varphi} \left[\frac{d \ln G_{r,\varphi}}{d \ln \varphi} - 1 \right] \left\{ 1.5 \ln \frac{M_{c,1}}{M_s} - \ln 0.074 - 1.5 \ln \varphi \right. \quad (35)$$

$$- 0.5 \cdot \ln \left(\left[\frac{G_{r,\varphi} + 2 \rho \varphi RT / M_n}{G_{r,1} \cdot \varphi^2} \right] \cdot \alpha_{c,1}^3 \right) - 0.5 \left[1 + \frac{1}{1 + (2 \rho \varphi RT / M_n G_{r,\varphi})} \right] \left[2.5 - \frac{(1 + 2 \rho \varphi RT / M_n G_{r,\varphi})}{[(d \ln G_{r,\varphi} / d \ln \varphi) - 1]} \right] \}$$

Im letzten Glied beschreibt der mit $1/(1 + \dots)$ beginnende Term den meist geringen Einfluß der nicht verhakten Endstücke im Netzwerk. Gl. (35) trifft nur für den Fall zu, daß ein Verhakungsnetzwerk vorliegt, und darf nicht auf $\varphi = 0$, d. h. die sehr verdünnte Lösung, extrapoliert werden.

Mit den experimentellen Werten von $G_{r,\varphi}$ kann man nach Gl. (35) den Anteil des osmotischen Druckes berechnen, der dem Glied mit $G_{r,\varphi}$ entspricht. Dieser Druck unterscheidet sich bei $\varphi < 0.1$ nur wenig vom gemessenen Druck (siehe Tabelle 2 und 3), so daß man schließen muß, daß das erste Glied

Tabelle 2. Osmotische Drücke von konzentrierten Lösungen bei 25°C, angegeben als Steighöhe d des Lösungsmittels bei 25°C; $[\eta]$ = Viskositätszahl.

Polymer	M_w	U_M	Lösungsmittel	c [g · ml ⁻¹]	d [cm]	$[\eta]$ [ml/g]
Polystyrol	9.0 · 10 ⁵	<0.02	Toluol	1.5	0.07	230
				3	0.20	
				6	0.65	
				9	1.25	
	9.0 · 10 ⁵	<0.02	Dimethylformamid	18	5.4	119
				20	2.55	
				30	5.18	
				40	9.35	
	9.0 · 10 ⁵	<0.02	Methylethylketon	25	2.8	117
				35	6.8	
				55	19.9	
	9.0 · 10 ⁵	<0.02	Dekalin	5	0.19	98
				10	0.47	
				20	1.50	
				40	5.30	
Polybutadien (Li)	<0.02	<0.02	Toluol	2	0.58	221
				4	1.25	
				5	1.73	
				10	4.93	
				18	20.57	
				40	119	
Polyisopren (Li) (IR 305)	<0.1	<0.1	Toluol	5	0.91	750
				10	3.57	
				20	16.31	
Polyisobutylene	0.3	0.3	Toluol	4	0.21	296
				6.7	0.56	
				10	1.07	
				15	2.45	
				30	10.22	
Polyvinylacetat	0.3	0.3	Toluol	29.6	7.75	101
				30	8.0	
Polydimethylsiloxan	0.3	0.3	Toluol	20	6.9	110
				30	15.8	
Polybutylmethacrylat	0.3	0.3	Toluol	20	7.94	74
				30	17.55	
Poly-2-ethylhexylacrylat	0.3	0.3	Toluol	30	12.28	100
				10	0.70	
Polydodecylmethacrylat	0.3	0.3	Toluol	20	3.40	320
				30	8.58	
Polyisopren (Li)	<0.1	<0.1	Cyclohexan	0.5	0.13	730
				1.0	0.44	
				2.0	1.68	
Polyisobutylene	0.3	0.3	Cyclohexan	10	2.35	580
				20	11.6	
Crepe [a]	0.3	0.3	Benzol	10	2.74	720
				20	13.45	

[a] Dieses Polymer besteht aus Polyisopren (*cis*-1,4).

Tabelle 3. Vergleich von berechneten und gemessenen osmotischen Drücken.

Polymer	Lösungs- mittel	φ	$G_{r,\varphi}$ [Pa · 10 ⁻²]	$\frac{d \ln G_{r,\varphi}}{d \ln \varphi}$	p_{os} (ber.) Gl. (35) [bar]	p_{os} (exp.) [bar]	$\chi_{1,korr.}$	p_{os} (ber.) Gl. (41) [bar]
Polystyrol ($M_v = 8 \cdot 10^6$)	Toluol	0.25	79	1.5	0.39	2.0	0.50	—
		0.12	24	1.9	0.19	0.29	0.51	—
		0.06	5.5	2.2	0.066	0.063	0.52	0.080
		0.028	0.6	3.1	0.016	0.013	0.53	0.017
		0.01	—	—	—	0.0016	—	0.0020
	Dekalin	0.25	80	1.9	0.55	1.5	0.51	—
		0.12	16	2.0	0.15	0.12	0.55	—
		0.06	3.7	2.3	0.051	0.015	0.58	0.0124
		0.028	0.5	2.7	0.011	0.0019	0.58	0.013
		0.01	—	—	—	0.00012	—	0.00009
Polystyrol ($M_v = 1.1 \cdot 10^6$)	Toluol	0.25	76	1.8	0.45	2.0	0.50	—
		0.12	6	4.3	0.18	0.29	0.51	—
		0.06	—	—	—	0.063	—	0.054
	Dekalin	0.25	75	2.2	0.61	1.5	0.51	—
		0.12	5	4.4	0.16	0.12	0.56	—
		0.06	—	—	—	0.015	—	—
Polyisopren (Li, $M_v = 1.7 \cdot 10^6$)	Toluol	0.50	900	2.0	6.1	27	0.42	—
		0.20	88	2.8	1.35	2.0	0.51	—
		0.10	10	3.3	0.25	0.39	0.48	—
		0.05	0.9	3.5	0.038	0.083	0.44	0.19
		0.01	—	—	—	0.0032	—	0.0062

auf der rechten Seite von Gl. (35) bei Konzentrationen $< 10\%$ wesentlich kleiner als das Glied mit $G_{r,\varphi}$ ist. Der Parameter χ_1 muß deshalb Werte um 0.50 haben, beispielsweise für Polystyrol in Toluol 0.51, für Polystyrol in Dekalin 0.57.

Die der Gittertheorie^[23] entsprechende Formulierung^[24], nach der der osmotische Druck bei hohen Konzentrationen und homogener Segmentverteilung unabhängig vom Molekulargewicht und dem Quadrat der Konzentration proportional ist, liefert mit diesen korrigierten χ_1 -Werten viel zu kleine Drücke. Auch die Theorie des ausgeschlossenen Volumens kann aus demselben Grunde die Meßwerte nicht erklären, zumal man nach ihr molekulargewichtsabhängige Drücke erwarten würde. Das Experiment^[20] zeigt (Abb. 17), daß die Konzentrationsabhängigkeit oberhalb einer kritischen Kon-

zentration φ^* nicht mehr mit dem Virialkoeffizienten dieser Theorie beschrieben werden kann.

Das Glied mit $G_{r,\varphi}$ in Gl. (35) ist nahezu proportional φ^2 . Dasselbe gilt für $\chi_1 \varphi^2$, so daß man beide Glieder mit Hilfe eines effektiven Parameters $\chi_{1,eff}$ zusammenfassen kann. Die bei hohen Konzentrationen gemessenen $\chi_{1,eff}$ enthalten also einen entropischen Anteil, der vom Verhakungsnetzwerk herrührt und in nichtidealen Lösungen konzentrationsabhängig ist, weil dort $G_{r,\varphi}/\varphi^2$ nicht ganz konstant ist, sondern mit wachsender Konzentration abnimmt. $\chi_{1,eff}$ nimmt dann zu.

Gl. (35) hat auch Bedeutung für die Lichtstreuung R_0 (in Primärstrahlrichtung) und die Diffusion in konzentrierten Lösungen. Das erkennt man an den folgenden Beziehungen^[25, 26] (K^* = Lichtstreuungskonstante):

$$\frac{K^* \cdot c}{R_0} = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial p_{os}}{\partial c} \right)_T \quad (36)$$

$$D = \frac{M}{f} \cdot \left(\frac{\partial p_{os}}{\partial c} \right)_T \quad (37)$$

Ist also p_{os} nach den Gl. (35) und (13) unabhängig von M und dem Quadrat der Konzentration proportional, so ist $K^* \cdot c/R_0$ unabhängig von M und proportional c , d. h. R_0 unabhängig von M und c ^[20, 14] (Abb. 18). Ebenso steigt dann der in der konzentrierten Lösung gemessene Diffusionskoeffizient D proportional c , während der in der überstehenden verdünnten Lösung beim Überschichtungsversuch gemessene Wert nahezu unabhängig von c ^[20] ist. Deshalb vergrößert die konzentrierte Lösung ihr Volumen, quillt also wie ein vernetztes Polymer an. Auch die Permeation niedermolekularer Stoffe durch Polymere, die Diffusion in Schmelzen (Klebung) und die Sedimentation werden durch die Bildung eines Verhakungsnetzwerks verändert, wie die vorstehenden Überlegungen erkennen lassen.

Schließlich können die Einflüsse der Verhakung auf das Entmischungsverhalten konzentrierter Lösungen, z. B. auf die Konzentration der konzentrierten Phase und auf die Quellung hauptvalenzvernetzter Stoffe ebenfalls über die hier angegebene

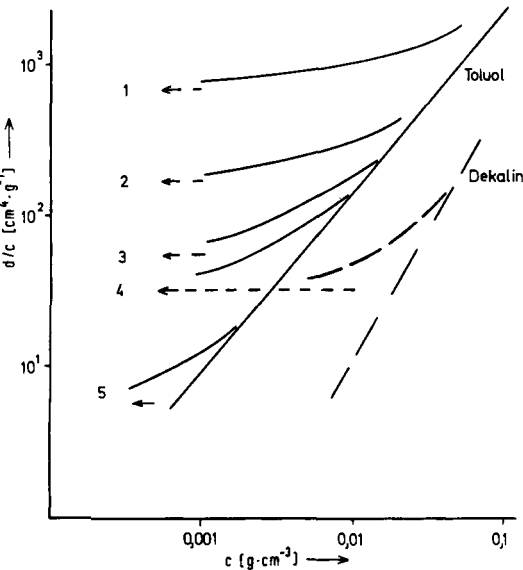


Abb. 17. Osmotische Drücke p_{os} (dargestellt als Steighöhe d des Lösungsmittels für $\rho = 0.87$) als Funktion der Konzentration c in Toluol (Polymere 1 bis 5) [20] und in Dekalin (*cis/trans*-Gemisch (Polymer 4)) bei 25°C von folgenden Polystyrolen: 1. $M_w = 4.1 \cdot 10^4$, $U_M < 0.02$; 2. $M_w = 1.7 \cdot 10^5$, $U_M < 0.02$; 3. $M_w = 4.7 \cdot 10^5$, $U_M < 0.02$; 4. $M_w = 9 \cdot 10^5$, $U_M < 0.02$; 5. $M_w = 1.4 \cdot 10^7$, $U_M \leq 0.3$. Die Meßwerte erreichen bei allen Molekulargewichten bei genügend hohen Konzentrationen die Grenzgerade.

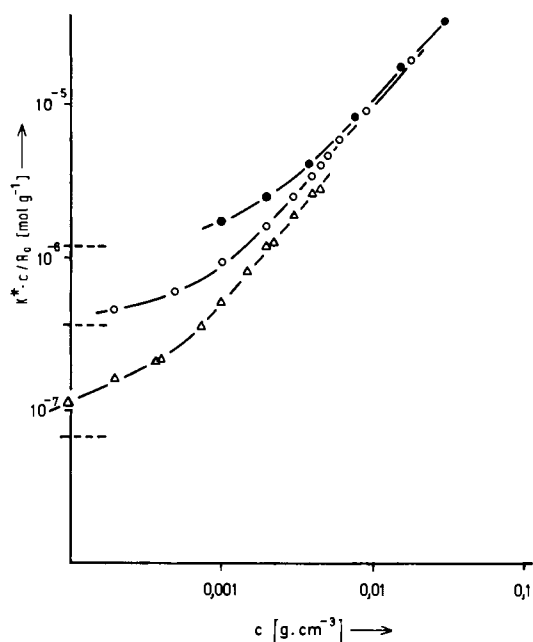


Abb. 18. Lichtstreuung R_0 (auf Primärstrahlrichtung extrapoliert) als Funktion der Konzentration c für Polystyrole verschiedenen Molekulargewichts ($M_w \leq 0.3$) in Toluol bei 25°C. Bei genügend hohen Konzentrationen wird die Streuung unabhängig vom Molekulargewicht und der Konzentration [20].

nen Gleichungen formuliert werden. Dabei kann man näherungsweise einen effektiven Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,eff}$ verwenden^[14].

7. Wirkungen der Verhakung bei mittleren und kleinen Konzentrationen

Nun bleibt noch zu klären, von welcher Konzentration φ^{**} ab eine Lösung ein Verhakungsnetzwerk ausbildet. Die

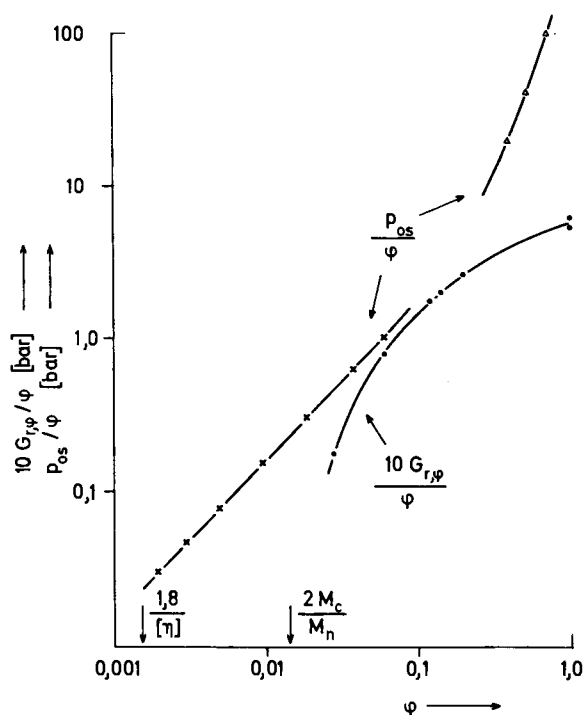


Abb. 19. Analog Abb. 9 erstelltes Diagramm von $G_{r,\varphi}/\varphi$ und p_{os}/φ für Polystyrol ($M_w = 8 \cdot 10^5$, $M_n = 5.5 \cdot 10^5$) in Toluol bei 25°C. Der linke Kurvenast von p_{os}/φ wurde wie in Abb. 9 gemessen, der rechte der Literatur [30] ($M_n = 2.9 \cdot 10^5$) entnommen.

Abbildungen 9 und 19 zeigen, daß ein vom Molekulargewicht unabhängiger osmotischer Druck auch schon bei solchen geringen Konzentrationen beobachtet wird, bei denen noch keine Elastizitätsmoduli eines Verhakungsnetzwerkes gemessen werden. Die Grenzkonzentration für die Bildung eines Verhakungsnetzwerkes folgt aus den Gleichungen (9) und (18)

$$\varphi^{**} = \frac{2M_{c,1}}{M_n} \cdot \left(\frac{\alpha_{c,1}}{\alpha_{c,\varphi}} \right)^3 \quad (38)$$

Trägt man also nach Gl. (13) die Größe $G_{r,\varphi}/\varphi$ über φ auf, so erkennt man, daß $G_{r,\varphi}$ bei Polystyrol mit $M_n \approx 6 \cdot 10^6$ in Toluol oder Dekalin bei $\varphi^{**} \approx 0.02$ verschwindet. Die aus Elastizitätsmessungen (z. B. Abb. 19) folgenden φ^{**} stimmen mit den rheologisch (siehe Abb. 10) gemessenen überein. Ihr Wert ist zwar etwas größer als erwartet und könnte durch $\alpha_{c,\varphi} < 1$ erklärt werden (siehe weiter unten), liegt aber jedenfalls weit über den osmotisch oder durch Lichtstreuung gemessenen kritischen Konzentrationen (siehe Abb. 9, 19 und 20). Außerdem sind die osmotisch gemessenen kritischen Konzentrationen nach Abbildung 20 und im Gegensatz zu Gl. (38) umgekehrt proportional $[\eta]$. Sie sind so groß, daß bei ihnen die Knäuel des Lösungsvolumen gerade erfüllen. Für kugelförmige Knäuel des Durchmessers h wäre diese Konzentration nämlich

$$\varphi^* = 0.74 \cdot \frac{2.5}{[\eta]} = \frac{1.85}{[\eta]} \quad (39)$$

Die Meßwerte in guten Lösungsmitteln folgen dieser Beziehung sehr gut. Offenbar treten bereits bei der gegenseitigen Berührung der Knäuel Störungen auf, die den osmotischen Druck über den von der Theorie des ausgeschlossenen Volumens (molekulargewichtsabhängige zweite Virialkoeffizienten) berechneten vergrößern und im Gegensatz zu dieser Theorie unabhängig vom Molekulargewicht machen.

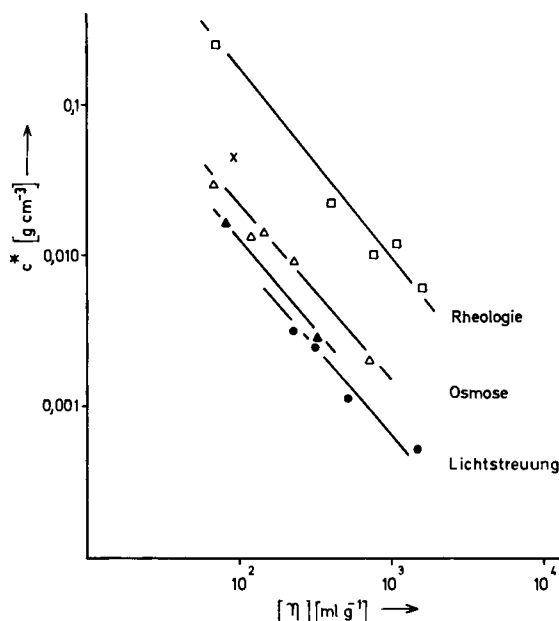


Abb. 20. Kritische Konzentrationen c^* , oberhalb denen der osmotische Druck p_{os} oder die Lichtstreuung R_0 unabhängig von M sind oder die Viskosität der Lösungen mit φ^* ansteigt, als Funktion der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ bei Polystyrolen in Toluol bei 25°C (Δ , \bullet , \square), in Cyclohexan bei 35°C (\blacktriangle) und in Dekalin (cis/trans-Gemisch) bei 25°C (\times).

Diese Störungen beruhen darauf, daß sich bei dieser Konzentration die Knäuel zu durchdringen beginnen. Dabei treten

Verhakungen zwischen den Endstücken der Ketten auf, die sich bevorzugt in den Außenbezirken der Knäuel finden^[27]. Derartige Verhakungen folgen nicht der zu Gl. (9) führenden Statistik, so daß M_c , das Molekulargewicht der Netzbögen, größer und φ^* kleiner als erwartet sind. Verhakungen brauchen dann noch nicht zu einem durchgehenden Netzwerk zu führen, werden aber schon mehrere Knäuel zusammenbinden und deren Konformationsmöglichkeiten erheblich einschränken. Dieser Störung können die Moleküle durch Schrumpfen ausweichen, solange die Zunahme der freien Energie durch Schrumpfen nicht größer ist als die Zunahme durch Verhakung. Vermutlich erfolgt in der Nähe von φ^* bevorzugt eine Schrumpfung, die in der Nähe von φ^{**} wieder weitgehend zugunsten einer stärkeren Verhakung aufgegeben wird. Durch Schrumpfung nimmt die freie Enthalpie der N_2 Moleküle im Netzwerk zu^[28]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha_K} &= -6C_M kT \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{\sqrt{M} N_2}{\alpha_K^4} + \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \alpha_K} \\ &= 3N_2 kT \left(\alpha_K - \frac{1}{\alpha_K} - \frac{\alpha_0^3 - \alpha_K^3}{\alpha_K^4} \right)\end{aligned}\quad (40)$$

Hierin ist C_M eine Konstante, $\alpha_K = \alpha/\alpha_0$ der relative Expansionsfaktor (<1) im geschrumpften Molekül und α_0 der Expansionsfaktor (>1) vor der Schrumpfung, der auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel beruht. Mit der in der Nähe von φ vertretbaren Annahme $\alpha_K^3 = \varphi^*/\varphi$ berechnet man den Druck zu:

$$\begin{aligned}p_{os} &= \frac{RT}{M} c \left[2 - \left(\frac{\varphi^*}{\varphi} \right)^{2/3} + (\alpha_c^5 - \alpha_0^3) \cdot \frac{\varphi}{\varphi^*} \right] \\ &+ \frac{RT}{V_1} [-\ln(1-\varphi) - \varphi - \chi_1 \varphi^2]\end{aligned}\quad (41)$$

Er stimmt nach Tabelle 3 bei Polystyrol in Toluol, Polyisopren in Toluol und Polystyrol in Dekalin in der Nähe von φ^* für $\chi_1 = 0.5$ ausreichend mit den experimentellen Werten überein. Die bei Gl. (38) diskutierten $\alpha_{c,\varphi} < 1$ stützen diese Hypothese ebenfalls.

Wenn zur quantitativen Deutung der experimentellen Drücke $\alpha_K = \varphi^*/\varphi$, also eine starke Konzentrationsabhängigkeit von α , angenommen werden muß, können schwächere Konzentrationsabhängigkeiten, die den üblichen Annahmen einer Abnahme von α im gesamten Konzentrationsbereich bis zu $\alpha = 1$ in der Schmelze entsprechen, nicht ausreichen, um den osmotischen Druck zu erklären.

Möglicherweise wirken Verhakungen auch schon bei Konzentrationen unterhalb φ^* und beeinflussen dort den zweiten Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Druckes. Bemerkenswert ist nämlich, daß der reduzierte osmotische Druck p_{os}/φ nach Tabelle 2 und Abbildung 17 (dort ausgedrückt als d/c) – nahezu unabhängig von der Lösungsmittelgüte – bei gleichem φ/φ^* um denselben Prozentsatz größer ist als $\lim_{\varphi \rightarrow 0} p_{os}/\varphi$.

Die bisherigen Theorien des ausgeschlossenen Volumens berücksichtigen aber die Konformationseinschränkungen durch Kontakte zweier Ketten oder entfernter Kettenstücke nicht oder nicht explizit. Auch der aus A_2 oder aus dem Expansionsfaktor α_0 (in verdünnter Lösung) abgeleitete Parameter χ_1 kann deshalb einen auf Konformationsstörungen beruhenden entropischen Anteil enthalten.

8. Anomale Wirkungen der Verhakung bei sehr hohen Konzentrationen

Bei Konzentrationen oberhalb 20 % können Behinderungen bei den Konformationsänderungen auftreten^[14], die bisher noch nicht besprochen wurden. Bei größerer Verhakungszahl N_v ist der Endenabstand der Netzbögen des Verhakungsnetzwerks größer als der Abstand räumlich benachbarter Netzknoten, in Polystyrolschmelzen beispielsweise $1.4 \cdot 10^{-6}$ cm gegen $0.45 \cdot 10^{-6}$ cm (siehe Abb. 5). Infolgedessen können sich die $m-1$ Teilstücke einer Kette nicht so frei anordnen, wie Gl. (27) annimmt.

Die Behinderung ist nicht leicht zu berechnen^[21c], so daß man sie schätzen muß^[14]. Ausgehend von einem Netzknoten tritt ein Netzbogen (Z_c Segmente) durch mehrere (nämlich n) Gitterebenen solcher störenden Netzknoten. Die zwölf nächstbenachbarten teilen alle Raumrichtungen in g nahezu gleichgroße Richtungsgruppen. Der Bogen entscheidet sich für eine von ihnen und schränkt dabei seine Konformationsmöglichkeiten auf den Anteil $1/g$ ein. Diese Einschränkung vollzieht er $n = (M_c/M^*) - 1$ mal, so daß der Nenner von Gl. (27) um den Faktor g^n erweitert werden muß. M^* ist das Molekulargewicht eines geknäuelten Kettenstückes, dessen Endpunkte denselben Abstand wie benachbarte Netzknoten haben.

Rechnet man als derart wirkende Netzknoten sowohl die Verhakungspunkte N_v als auch in abgeschwächtem Maße (Faktor $j < 1$) die den n Netzbogenteilen zuzuordnenden $n/2$ Quasinetzknoten, so ist

$$N_{v,eff} = N_v(1 + jn/2) \quad (42)$$

und der Fadenendenabstand der Kettenstücke des Molekulargewichts M^*

$$h^* = K_{h,0} \cdot M^{*1/2} = \frac{1}{N_v^{1/3}(1 + jn/2)^{1/3}} \quad (43)$$

Für $j \ll 1$ erhält man damit

$$n = M_{c,1}^{1/3} \cdot (\rho N_A/2)^{2/3} \cdot K_{h,0}^2 \cdot \frac{\varphi^{2/3}}{[f(\varphi)]^{1/3}} = n_1 \cdot \frac{\varphi^2}{[f(\varphi)]^{1/3}} \quad (44a)$$

Für $j = 1$ ist dagegen

$$n = \frac{M_{c,1} \cdot (\rho N_A/2)^2 \cdot K_{h,0}^6 \cdot \varphi^2}{(j/2)^2 f(\varphi)} = n_1 \cdot \frac{\varphi^{2/3}}{f(\varphi)} \quad (44b)$$

Die Zahl n tritt nun in Gl. (31) ein:

$$S_\varphi = kN_2 \{ \ln \omega_0 + (m\varphi - 1) [\ln 0.074 - 1.5 \ln(Z/m\varphi) - \ln \alpha_{c,\varphi}^3 - n \ln g] \} \quad (45)$$

Die große Klammer bei $G_{r,\varphi}$ in Gl. (35) erhält dann für $jn/2 \ll 1$ ein Glied, das proportional

$$\varphi^{2/3}/[f(\varphi)]^{1/3} \approx \varphi^{1/3}$$

ist, und für $jn/2 \gg 1$ ein Glied, das proportional φ ist^[14].

Dadurch steigt p_{os} nun stärker mit φ als das zweite Glied der Gl. (35) erwarten läßt. Das erste Glied der Gl. (35) hat

außerdem bei hohem ϕ unabhängig vom Wert des Parameters χ_1 einen großen Einfluß auf p_{os} .

Die hier die Konformationsänderung der Ketten störenden n Netzbogenteile müssen nicht zugleich auch elastisch wirksam sein, zumindest nicht bei kleinen Verformungen, die die Konformationsbehinderung kaum verändern. Die Abbildungen 9 und 19 zeigen, daß der experimentell bestimmte Relaxationsmodul bei sehr hohen Konzentrationen eine nahezu normale Konzentrationsabhängigkeit hat, also keine Rückschlüsse auf die hier betrachtete Konformationsbehinderung zuläßt.

9. Schlußbemerkung

Die Vorstellung von einer Verhakung der Fadenmoleküle wird durch viele experimentelle Befunde bestätigt und erklärt zwanglos wichtige Eigenschaften von Schmelzen und konzentrierten Lösungen, also von nichtkristallinen Systemen.

Bei teilkristallinen Polymeren treten sicherlich ebenfalls Verhakungen von Ketten auf. Das ist daraus zu ersehen, daß verstreckte, und zwar im kristallinen Zustand verformte, Polymere nach dem Aufschmelzen schrumpfen: Die Probe nimmt wieder die Form an, die sie vor der Verstreckung hatte. Das Verhakungsnetzwerk hat offenbar die Kristallisation und die Verformung des teilkristallinen Materials überstanden und erscheint beim Schmelzen als deformiertes Netzwerk mit einer Rückstellkraft, die seinem Modul G_r [siehe Gl. (13)] und der Deformation der Verstreckung entspricht.

Einige Wirkungen der Verhakung müssen noch genauer behandelt werden, z. B. bei der Phasentrennung, bei innermolekular vernetzten Molekülen (der bisher gefundene Einfluß der Vernetzung ist überraschend klein^[20]) und bei der chemischen Reaktivität von Gruppen und Strukturbestandteilen (z. B. Doppelbindungen), die sich an Verhakungsstellen befinden.

Bei der Diskussion von Eigenschaften der Polymere sollte jedenfalls stets berücksichtigt werden, daß Verhakungen die Eigenschaften von weichen Polymeren und von Lösungen stark beeinflussen können.

Eingegangen am 6. Mai 1977 [A 182]

- [1] H. G. Elias: Makromoleküle. Hüthig & Wepf, Basel 1972.
- [2] R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten, Makromol. Chem. 162, 299 (1972).
- [3] a) A. V. Tobolsky: Properties and Structure of Polymers. Wiley, New York 1960; b) erweiterte Fassung von M. Hoffmann. Berliner Union, Stuttgart 1967, S. 118f.
- [4] W. W. Graessley, Adv. Polym. Sci. 16, 1 (1974).
- [5] a) F. Bueche: Physical Properties of Polymers. Interscience, New York 1962, S. 61; b) J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952); 25, 599 (1956).
- [6] M. Hoffmann, Rheol. Acta 6, 92 (1967).
- [7] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, New York 1953, S. 402.
- [8] H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren. Springer, Berlin 1953, Bd. 2, S. 655.
- [9] M. Hoffmann, Rheol. Acta 6, 377 (1967).
- [10] Siehe [7], dort S. 405; W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z. 101, 248 (1942); vgl. P. J. Flory, Angew. Chem. 87, 787 (1975).
- [11] Siehe [3a], dort S. 94.
- [12] M. Hoffmann, Kolloid-Z. Z. Polym. 250, 197 (1972).
- [13] Siehe [7], dort S. 425; P. J. Flory, T. G. Fox, Jr., J. Am. Chem. Soc. 73, 1904 (1951); J. Polym. Sci. 5, 745 (1950).
- [14] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: Polymeranalytik. Thieme, Stuttgart 1977, Bd. 1.
- [15] M. Hoffmann, K. Rother, Makromol. Chem. 80, 95 (1964).
- [16] G. Dobrowolski, W. Schnabel, Makromolekulares Colloquium, Freiburg, 3. März 1977.
- [17] M. Hoffmann, Makromol. Chem. 153, 99 (1972).
- [18] M. Hoffmann, Rheol. Acta 6, 82 (1967).
- [19] M. Mooney, J. Appl. Phys. 11, 582 (1940); R. S. Rivlin, D. W. Saunders, Philos. Trans. R. Soc. London A 243, 251 (1951).
- [20] M. Hoffmann, Makromol. Chem. 174, 167 (1973).
- [21] a) A. S. Lodge, Rheol. Acta 7, 379 (1968); b) R. Takserman-Krozer, A. Ziabicky, J. Polym. Sci. A2, 7, 2005 (1969); A2, 8, 321 (1970); c) F. S. Edwards, Proc. Phys. Soc. London 85, 613 (1965); 91, 513 (1967); 92, 9 (1967); Discuss. Faraday Soc. 49, 43 (1970); J. Phys. A6, 1169, 1186 (1973).
- [22] Siehe [7], dort S. 577, 512; P. J. Flory, J. Chem. Phys. 18, 108 (1950).
- [23] M. L. Huggins, J. Phys. Chem. 46, 151 (1942).
- [24] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. de Gennes, Macromolecules 8, 804 (1975).
- [25] P. Debye, J. Phys. Colloid Chem. 51, 18 (1947).
- [26] G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. 193, 168 (1944).
- [27] Siehe [5a], dort S. 19; P. Debye, F. Bueche, J. Chem. Phys. 11, 470 (1943); A. Isihara, J. Phys. Soc. Jpn. 5, 201 (1950).
- [28] Siehe [7], dort S. 599, 600.
- [29] G. Gee, L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. 38, 147 (1942); G. Gee, W. I. C. Orr, ibid. 42, 507 (1946).
- [30] C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamallidin, Trans. Faraday Soc. 46, 677 (1950).
- [31] J. Furukawa, H. Inagaki, Kautsch. Gummi Kunstst. 29, 744 (1976).
- [32] U. Eisele, Vortrag bei der IISRP-Tagung, Williamsburg (USA) 1976.