

POLYKONDENSATION UND POLYADDITION

I. Polykondensation

Aufgabenstellung

Kinetik der Polykondensation von Bernsteinsäure mit Hexandiol-1,6:

Bei der säurekatalysierten Polykondensation soll die Änderung der Konzentration der Carboxylendgruppen als Funktion der Zeit dargestellt werden. Ferner soll die Geschwindigkeitskonstante dieser Kondensationsreaktion bestimmt werden.

Handversuch:

Durch Grenzflächenpolykondensation von Sebacinsäuredichlorid in Cyclohexan und Hexamethyldiamin-1,6 in Wasser soll ein Nylon-6,10-Faden hergestellt werden.

Literatur

- 1) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, „Praktikum der makromolekularen organischen Chemie“, Auflage, S. 224-270
- 2) H.-G. Elias, „Makromoleküle“, S. 571-591, S. 735-749
- 3) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3334 (1939)
- 4) G. Henrici-Olive, S. Olive, „Polymerisation“, Verlag Chemie Weinheim 1969, S. 205 ff.
- 5) L. Küchler, „Polymerisationskinetik“, Springer Verlag 1951, S. 252 ff

Inhalt

I.1. Grundlagen der Polykondensation

I.1.1. Reaktionen verschiedener Ausgangsverbindungen mit jeweils identischen Endgruppen

I.1.2. Reaktionen gleicher Ausgangsverbindungen mit verschiedenen Endgruppen

I.2. Versuch

I.2.1. Durchführung

I.2.2. Handversuch

I.2.3. Auswertung

I.3. Fragen zur Polykondensation

I.4. Stichworte fürs Kolloquium

II. Polyaddition

Aufgabenstellung

Durch Polyaddition von hydroxyendgruppenhaltigen Polyolen (Komponente A) und Diisocyanaten (Komponente B) sollen Polyurethan-Hart- bzw. Weichschäume hergestellt werden.

Literatur

- 1) J. H. Saunders, W. Frisch, „Polyurethanes: Chemistry and Technology **I**: Chemistry“, in „High Polymers“ XVI, 1962, S. 63 ff
- 2) J. H. Saunders, „Elastomers by Condensation Polymerization“, in Kenndey, Törnquist, „High Polymers“ **XXII**, „Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers“ Part III, S. 726 ff.
- 3) G. Oertel (Hrsg.), Kunststoffhandbuch Bd. 7, „Polyurethane“, Hanser Verlag München 1983
- 4) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, „Praktikum der makromolekularen Chemie“, Auflage, S. 172-183
- 5) H.-G. Elias, „Makromoleküle“, S. 571-591, S. 753-759

Inhalt

II.1. Grundlagen der Polyaddition

II.2. Versuch

II.2.1. Durchführung

II.3. Fragen zur Polyaddition

II.4. Stichworte fürs Kolloquium

I. Polykondensation

I.1. Grundlagen der Polykondensation

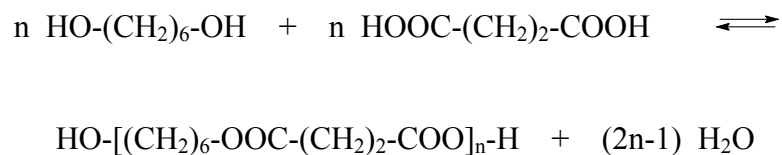
Kondensationsreaktionen, bei denen zwei Moleküle unter Austritt von Wasser oder anderer kleiner polarer Teilchen wie HCl, NaCl, NH₃, HCN, CH₃OH usw. reagieren und eine neue chemische Bindung (Hauptvalenzbindung) zwischen ihnen geknüpft wird, sind in großer Zahl aus der niedermolekularen organischen Chemie bekannt.

Enthält jedes der an der Kondensation beteiligten Moleküle zwei reaktionsfähige Gruppen, so können viele Moleküle zu einem einzigen Makromolekül kondensiert werden.

Für die Darstellung von linearen Polykondensaten aus bifunktionellen Ausgangsverbindungen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, wie am Beispiel der Polyester und Polyamide dargestellt sein soll:

I.1.1. Reaktion verschiedener Ausgangsverbindungen mit jeweils identischen Endgruppen

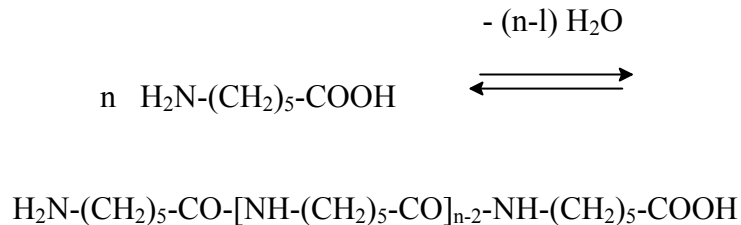
Als Beispiel werden im vorliegenden Versuch die Polykondensation von Bernsteinsäure mit Hexandiol-1,6



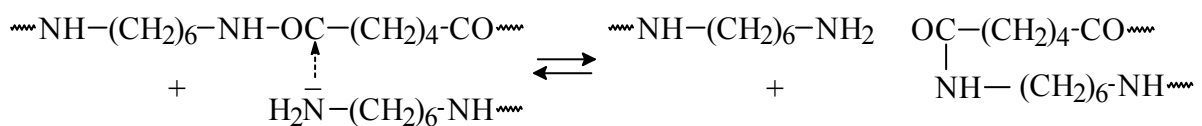
sowie von Sebacinsäurechlorid mit Hexamethyldiamin behandelt.

I.1.2. Reaktion gleicher Ausgangsverbindungen mit verschiedenen Endgruppen

Beispiel: Nylon-6



Bei beiden Reaktionstypen entstehen in den ersten Reaktionsschritten Oligomere mit den reaktiven Endgruppen der Ausgangsmonomeren. Die Endgruppen dieser Oligomeren können entweder mit den Ausgangsverbindungen, mit anderen Oligomeren oder mit sich selbst reagieren. Zusätzlich müssen Austauschreaktionen berücksichtigt werden, die zwischen freien Endgruppen und beliebigen Verknüpfungsstellen im Makromolekül ablaufen können, z.B. Umesterungen oder Transamidierungen:



Dieses Reaktionsprinzip wird sogar zur Synthese sonst nicht zugänglicher Polymere ausgenutzt.

Bei der Polykondensation stehen somit Monomere, lineare und cyclische Oligomere und Polymere miteinander im Gleichgewicht. Der Gehalt an Cyclen nimmt hierbei mit steigendem Molekulargewicht ab.

Wesentlich bei der Polykondensation ist, daß es sich um eine Stufenreaktion handelt, im Gegensatz zur Kettenreaktion, bei der eine Polymerisationsreaktion durch einen einmaligen Initiierungsschritt hervorgerufen wird. Jeder Kondensationsschritt bedarf neuer Aktivierung und benötigt die gleiche Aktivierungsenergie. Bei der radikalischen Polymerisation hingegen wird bei der Wachstumsreaktion nur jeweils ein Monomeres an das aktive Makroradikal angelagert (Kettenreaktion, vgl. Versuchsvorschrift).

Ebenso wie in der niedermolekularen organischen Chemie ist auch bei der Polykondensation die Geschwindigkeit, z.B. der H^+ -katalysierten Veresterung eines Diols mit einer

Dicarbonsäure, den molaren Konzentrationen an Alkohol, Säure und Katalysator K proportional:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k \cdot [\text{K}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \quad (1)$$

Sind beide funktionellen Gruppen in äquimolaren Mengen vorhanden (höhere Molekulargewichte werden nur erreicht, wenn diese Bedingung erfüllt ist), so daß

$$[\text{COOH}] = [\text{OH}] = c \quad (2)$$

ist, so folgt daraus:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot K \cdot c^2 \quad (3)$$

Für konstante Katalysatorkonzentration liefert die Integration von Gl. (3):

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_o} = k \cdot K \cdot t \quad (4)$$

Definiert man den Grad der Kondensation p^*) als das Verhältnis von bereits kondensierten Molekülen zu deren Ausgangskonzentration c_o

$$p = \frac{c_o - c_t}{c_o} \quad (5)$$

dann ist

$$\frac{1}{1-p} = \frac{c_o}{c_t} \quad (6)$$

und man erhält mit Gl. (4):

$$\frac{1}{1-p} = k \cdot K \cdot c_0 \cdot t + 1 \quad (7)$$

Die Auftragung $1/(1-p)$ sollte also eine Gerade ergeben.

Für Reaktionen, bei denen die Ausgangskonzentrationen der difunktionellen Reaktionspartner gleich sind, ist die Anzahl der zu jeder Zeit vorhandenen Carboxylgruppen gleich der Summe aller im Reaktionsmedium vorhandenen Moleküle. Entsprechend ist dann das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades gleich dem Verhältnis der molaren Konzentration der eingesetzten Säure zu der zur Zeit t noch unregiert vorhandenen, und es gilt unter Berücksichtigung von Gl. (6):

$$\bar{p}_n = \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{1-p} \quad (8)$$

*) Entsprechend kann man auch p definieren als das Verhältnis der funktionellen Gruppen, die zum gegebenen Zeitpunkt bereits reagiert haben, zu deren Ausgangszahl: $p = (N_0 - N)/N_0$ denn die Zahl dieser funktionellen Gruppen ist der molaren Konzentration der Reaktionspartner proportional.

Die graphische Darstellung dieses Zusammenhangs zeigt, daß höhere Polykondensationsgrade (Molekulargewichte) nur dann erzielt werden können, wenn die eindeutig, d.h. weitgehend ohne Nebenreaktionen verlaufende Kondensation bis nahe zur Vollständigkeit getrieben wird (von den organischen Kondensationsreaktionen liefern hauptsächlich Amidierung und Veresterung diese Voraussetzung).

So ist zur Erlangung eines mittleren Polykondensationsgrades von 100 bereits nötig, daß 99% aller funktionellen Gruppen reagiert haben (Gl. (8) !). Das kann offensichtlich nur dann erreicht werden, wenn beide Arten von funktionellen Gruppen in genau äquivalenten Mengen vorliegen. Bei den Substanzen, die beide Arten von funktionellen Gruppen im gleichen Molekül enthalten (z.B. Hydroxycarbonsäuren oder Aminosäuren), ist diese Bedingung von vorneherein erfüllt. Ist dies nicht der Fall, kann ein geringer Überschuß einer Komponente das Molekulargewicht sehr nachteilig beeinflussen.

Zusätzlich müssen zur Erreichung eines möglichst hohen Umsatzes die niedermolekularen Kondensationsprodukte fortwährend aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, z.B. durch Vakuumdestillation oder eine azeotrope Destillation.

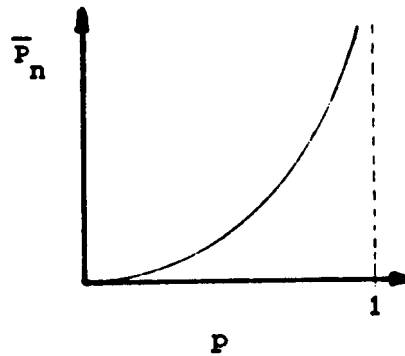
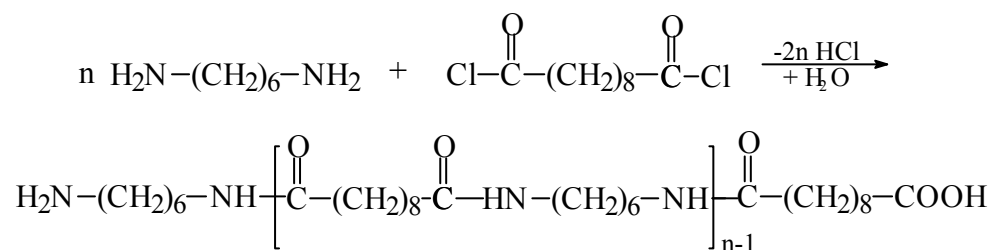


Abb. 1: Graphische Darstellung der Carothers-Beziehung $P_n = 1/(1-p)$
Aufgetragen ist der zahlenmittlere Polymerisationsgrad P_n als Funktion des Umsatzes p

Polykondensationen können in der Schmelze, in Lösung, in Suspension oder als Grenzflächenpolykondensation ausgeführt werden.

Die Grenzflächenkondensation beruht auf der Schotten-Baumann-Reaktion von Säuredichloriden mit Diaminen oder Diolen.

Nylon - 6,10:



Die Reaktion verläuft nahe der Grenzfläche zwischen der Lösung des Säurechlorids in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel und der wässrigen Lösung des Diamins oder des Diols. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden reaktiven Endgruppen ist dabei so groß, daß die Reaktion diffusionskontrolliert wird. Die Auftragung von $1/(1-p)$ gegen t sollte also eine Gerade ergeben.

Nach Entstehung einer Polykondensatschicht an der Grenzfläche sind beide Monomere voneinander getrennt. Dies hat zur Folge, daß - wenn die Mischung nicht gerührt wird -

1. neue Moleküle nicht gebildet werden, ihre Anzahl also begrenzt bleibt und somit sehr hohe Molekulargewichte bereits bei relativ niedrigem Umsatz erreicht werden;
2. die Polykondensation zum Stillstand kommt, wenn die Polykondensatschicht nicht entfernt wird. Bei erneuter Abführung des Produkts setzt die Reaktion -selbst nach einigen Stunden- sofort wieder ein;
3. durch die Diffusionskontrolliertheit die Reinheit und die strenge Äquivalenz der Ausgangsprodukte nicht mehr zwingend notwendig ist.

Allgemein können verwendet werden:

- a) als Säurekomponente: aliphatische, aromatische Dicarbonsäuredichloride
 Bischlorkohlensäureverbindungen
 Disulfonylchloride
- b) als Basenkomponente primäre, sekundäre aliphatische Diamine
 Dinatriumsalze von Diphenolen

Aromatische Diamine und aliphatische Diole reagieren zu langsam, um hohe Molekulargewichte zu erreichen. Hier tritt die Verseifung der Acylhalogenide in den Vordergrund.

Tab.1: Vergleich der Bedingungen für Polykondensationen in der Schmelze und nach der Methode der Grenzflächenpolykondensation

	Grenzflächenkondensation	Schmelze
<i>Ausgangsprodukte</i>		
Reinheit	mittel bis hoch	hoch
Stöchiometrie	oft breite Varianz möglich	gute Äquivalenz erforderlich
Temperaturbeständigkeit	nicht erforderlich	erforderlich
Struktur	begrenzt durch Reaktivität	begrenzt durch Reaktivität und Temperatur
<i>Polyreaktionsbedingungen</i>		
Zeit	einige Minuten	1-24 Stunden
Temperatur	0-40°C	> 200°C
Druck	Normaldruck	hoch und tief
Apparatur	einfach, offen	Spezialtypen, häufig geschlossen
<i>Produkte</i>		
Ausbeute	niedrig bis hoch	hoch
Struktur	große Variation	begrenzt durch Temperaturbeständigkeit und Schmelzbarkeit
Nebenprodukte	Salz oder HCl	H ₂ O oder flüchtige organische Substanzen

I.2.1. Durchführung

Möglichst genau (Analysenwaage!) werden 150 mg p-Toluolsulfonsäure, 5,99 g (0,05 mol) Hexandiol-1,6 und 5,91 g (0,05 mol) Bernsteinsäure in den 500 ml-Halsrundkolben eingewogen und 240 ml Toluol hinzugegeben. Nach Zugabe eines Siedesteines und Einschalten des Kühlwassers wird der Heizpilz auf Stufe zwei geschaltet. Anschließend wird in das Rohr T der Umlaufapparatur eine Extraktionshülse gefüllt mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ so eingesetzt, daß die Überlaufnase in die obere Extraktionshülse hineinragt.

Nach begonnenem Umlauf kann durch Öffnen des Hahnes 1 das im Syphon ausgeschiedene Wasser abgelassen werden.

Wenn nach ca. 1/2 Stunde im Destillationskolben eine klare Lösung entstanden ist, wird die Destillation kurz unterbrochen, 2 ml der Lösung werden abpipettiert und mit n/100 NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

Über einen Zeitraum von 5 - 6 Stunden werden im Abstand von 30 min. weitere Proben genommen und der Gehalt an Carboxylendgruppen titrimetrisch bestimmt.

I.2.2. Auswertung

Nach begonnenem Umlauf befinden sich genau 100 ml Lösung im Destillationskolben. Im statistischen Mittel enthält jedes bereits kondensierte Molekül eine Alkohol- und eine Carboxylendgruppe.

Aus dem Verbrauch an n/100 NaOH kann die Anzahl der Mole Carboxylendgruppen berechnet werden. Diese werden auf Millimeterpapier gegen die Zeit aufgetragen.

Mit Hilfe der Gleichung Gl. (5) wird die Gültigkeit der Beziehung Gl. (7) überprüft.

I.2.3. Handversuch

Darstellung von Nylon-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Chemikalien: 3 ml Sebacinsäuredichlorid
4,4g Hexamethyldiamin
100 ml Cyclohexan
50 ml dest. Wasser

Natriumhydrogencarbonat, Aceton,
Phenolphthalein

Geräte: Bechergläser (1x200 ml, 2x400 ml)
Meßzylinder (1x50 ml, 1x100 ml)
Pipette 3 ml
Rührmotor, Glasstab, Glasrichter

Durchführung

Eine Lösung von 4,4 g (26 mmol) Hexamethyldiamin in 50 ml Wasser wird in einem 200 ml Becherglas (hohe Form) vorsichtig über einen Trichter mit einer Lösung von 3 ml (14 mmol) Sebacinsäuredichlorid in 100 ml Cyclohexan überschichtet. Zum besseren Sichtbarmachen der getrennten Phasen kann zur wässrigen Lösung ein wenig Phenolphthalein gegeben werden. An der Trennfläche der beiden Lösungen entsteht eine dünne Haut, die mit einer Pinzette langsam angehoben und auf den im Rührmotor eingespannten Glasstab gelegt wird. Nach Einschalten des Motors kann kontinuierlich ein Faden herausgezogen werden.

Das Produkt wird in einem 400 ml Becherglas zuerst mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser und schließlich mit Aceton gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

I.3. Fragen zur Polykondensation

Die folgenden Fragen sollen im Protokoll beantwortet werden:

1. Welchen Zusammenhang zwischen Umsatz p und Reaktionszeit t erwarten Sie im Falle der autokatalysierten Polykondensation einer Dicarbonsäure und eines Diols? Wie läßt sich die experimentelle Gültigkeit zeigen?
2. Welche prinzipiellen Möglichkeiten zur Regelung des Molekulargewichtes eines Polykondensates kennen Sie und was ist hierbei hinsichtlich der Endgruppen zu beachten?
3. Die Endgruppen-Titration stellt neben anderen Endgruppen-Bestimmungsmethoden (welche?) eine besonders einfache und praktikable Methode zur Ermittlung des zahlenmittleren Molekulargewichtes dar ($M_n < 10^4$). Für welchen Fall erwarten Sie Abweichungen zwischen den Werten M_n aus Titration und z.B. Dampfdruckosmose? Welchen molekularen Parameter können Sie durch Anwendung beider Methoden bestimmen?
4. Sie sollen ein Polykondensat aus einer Dicarbonsäure und Ethylenglykol ($K_p(760) = 198$ °C) herstellen. Welche prinzipielle Schwierigkeit erwarten Sie im Falle der Anwendung einer azeotropen Veresterung unter Verwendung von Toluol ($K_p(760) = 110,6$ °C) als Schlepper? Wie können Sie diese Schwierigkeit umgehen?
5. Welche Methoden zur Darstellung von Polyamiden kennen Sie?
6. Aus welchem Ausgangsprodukt können Sie Nylon-6 statt durch Polykondensation durch ringöffnende Polymerisation erhalten? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit anionischem Start.

I.4. Stichworte fürs Kolloquium

Polyreaktionen; Kinetik einer Polykondensationsreaktion; Gleichgewichtsreaktionen; Steuerung des Molekulargewichts bei Polykondensation (Stöchiometrie, Umsatz etc.); Para- und Polyformaldehyd; Harnstoff-, Melamin-Formaldehyd Harze; Polycarbonate; Silikone; Verfahrenstechnik der Polykondensation

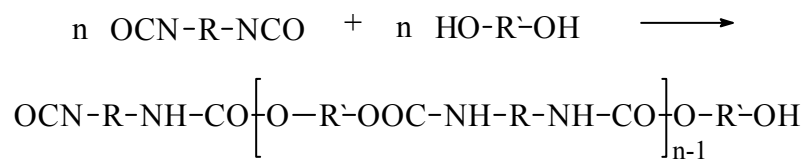
II. Polyaddition

II.1. Grundlagen der Polyaddition

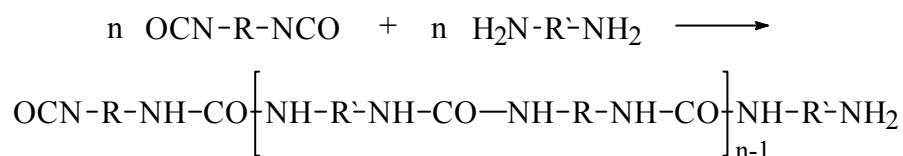
Polyadditions-Reaktionen unterscheiden sich von anderen Polyreaktionen dadurch, daß alle im System vorhandenen und funktionelle Gruppen aufweisenden Moleküle miteinander unter Aufbau einer Polymer-Kette reagieren können. Die beiden funktionellen Gruppen jedes einzelnen (Makro)-Moleküls sollen während des Ablaufs der Polyreaktion ungefähr gleiche Reaktivität aufweisen, d.h. die Wahrscheinlichkeit, eine chemische Bindung auszubilden, ist für alle Moleküle im System nahezu gleich. Somit gelten für die Polyaddition formal dieselben kinetischen und mechanistischen Einteilungskriterien und Abgrenzungen gegenüber anderen Polyreaktionstypen wie für die Polykondensation, mit dem Unterschied, daß bei der Ausbildung einer neuen chemischen Bindung zwischen zwei Molekülen durch eine Additionsreaktion keine niedermolekularen Abspaltungsprodukte gebildet werden.

Unter der Vielzahl bekannter Polyreaktionen erfüllen nur sehr wenige Systeme die oben genannten Kriterien einer Polyaddition.

Die klassische und auch in Hinblick auf ihre technologische Bedeutung z.Zt. wichtigste Polyaddition ist die Reaktion von Bis-isocyanaten mit bifunktionellen nucleophilen H-aciden Verbindungen, insbesondere Diolen und Diaminen, unter Ausbildung von Urethan-



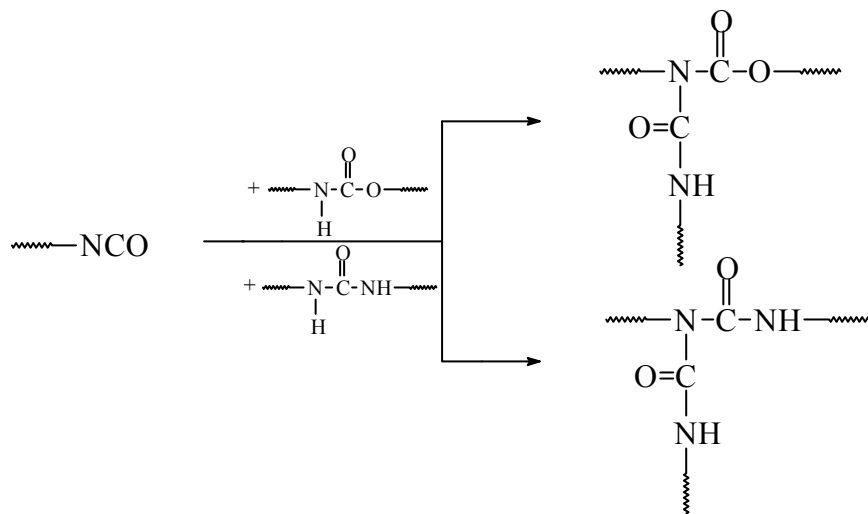
oder Harnstoffstruktur



Verwendet man tri- oder polyfunktionelle Ausgangskomponenten, entstehen statt der linearen Polyadditionsprodukte hochvernetzte Systeme.

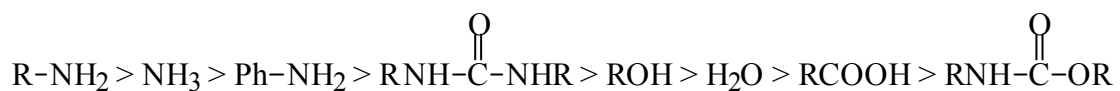
Als wichtigste Nebenreaktionen treten auf:

- a) Umurethanisierung
- b) zur Verzweigung bzw. Vernetzung führende Folgereaktionen der Urethan- oder Harnstoffgruppen unter Ausbildung von Biuret- bzw. Allophanatgruppen



Der Vielfalt und Variabilität der Bausteine und ihrer Mengenverhältnisse beim Aufbau von Polyurethanen entspricht das breite Spektrum der Eigenschaften fertiger Polyurethane. Diese können hart oder weich, zäh oder spröde, thermoplastisch, gummielastisch oder duromer, löslich oder unlöslich sein.

Bei der Umsetzung mit Isocyanaten nimmt die Reaktivität der nucleophilen Reaktionspartner in folgender Reihe ab:



Die Urethanbildung wird sowohl durch aprotische Basen (Pyridin, höhere tertiäre Amine) als auch durch bestimmte Lewis Säuren (typisch: Dibutylzinnlaurat) katalysiert.

Die Additionsreaktionen der Isocyanate als sehr reaktive Verbindungen laufen meist mit großer Geschwindigkeit ab (Reaktionsenthalpie $\Delta H = -200$ kJ/mol; z.Vgl. Polykondensation $\Delta H = -20$ kJ/mol, Polymerisation $\Delta H = -120$ kJ/mol).

II.2. Versuch

Versuch: Herstellung von Polyurethan-Hart- und Weichschäumen.

Chemikalien: 20 g Hartschaumkomponente A

20 g Hartschaumkomponente B

32 g Weichschaumkomponente A

10 g Weichschaumkomponente B

Geräte: Pappbecher 500 ml

Pappbecher 150 ml

Holzstab zum Rühren

Schutzhandschuhe

II.2.1. Durchführung

Für Hart- und Weichschaum wird jeweils die A-Komponente im 500-ml-Pappbecher vorgelegt und mit dem Holzstab ca. 15 sec kräftig vorgemischt. Die B-Komponente wird im 150 ml-Pappbecher abgewogen. Nach Zugabe zur A-Komponente wird die Mischung ca. 20 sec ebenfalls kräftig gerührt. Die Schaumbildung setzt nach 20 - 30 sec ein und ist nach 2 - 3 min beendet.

Nach 5 min ist der Hartschaum, nach 15 min der Weichschaum klebefrei und kann aus der Form genommen werden. Der Weichschaum wird mehrmals unter fließendem Wasser ausgedrückt, um Reste der Ausgangsprodukte zu entfernen und durch mechanisches Öffnen von geschlossenen Zellen ein Schrumpfen des Schaums zu verhindern.

Anmerkungen:

1. Isocyanate sollen nicht mit der Haut in Berührung kommen und sollen nicht eingeatmet werden!
2. Verwenden Sie deshalb Schutzhandschuhe und tragen Sie selbstverständlich die Schutzbrille.
3. Isocyanate, auf die Haut gelangt, werden unter fließendem Wasser intensiv abgewaschen.
4. Arbeiten Sie im Abzug

II.3. Fragen zur Polyaddition

1. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Urethanbildung.
2. Warum werden für die Katalyse der Urethanbildung keine primären und sekundären Amine verwendet? Warum werden keine niedrig siedenden tertiären Amine verwendet und weshalb ist in diesem Zusammenhang die Verwendung von Diethylaminoethanol vorteilhaft?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Harnstoffsequenzen aus Diisocyanat-Präpolymeren und Wasser.
4. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Vernetzung über Biuret-Strukturen bei Anwesenheit von Wasser in den Ausgangsmaterialien der Polyurethandarstellung.
5. Was geschieht, wenn die Aufschäumgeschwindigkeit wesentlich größer ist als die Polyadditionsgeschwindigkeit und umgekehrt?

II.4. Stichworte fürs Kolloquium

Stufenreaktion; Polyurethane, Polyharnstoffe; Schaumbildung; Hart-, Weichschäume; Katalyse; Polyepoxide

Radikalische Homopolymerisation

Aufgabenstellung

Am Beispiel der radikalischen Polymerisation von Styrol soll der Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht werden.

Literatur

- 1) B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Band 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe 1988, S. 44 ff.
- 2) H.-G. Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, 5. Auflage, Basel 1990, Bd. 1, S. 441 ff.
- 3) G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Inc., 3rd Edition, New York 1991, S. 198 ff

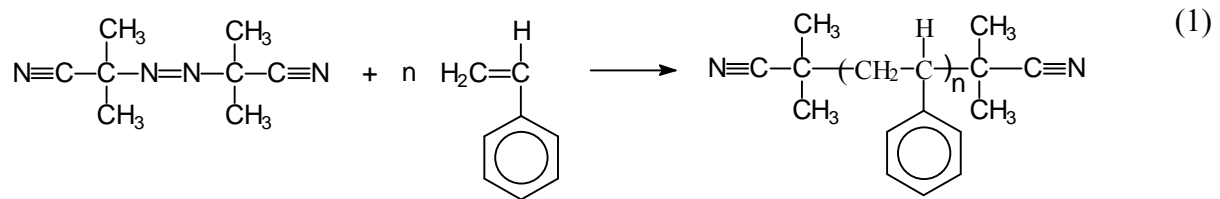
Inhalt

1. Vorstellung des zu untersuchenden Problems
2. Allgemeiner Überblick über den Reaktionsmechanismus
 - 2.1. Der Kettenstart
 - 2.2. Das Kettenwachstum
 - 2.3. Der Kettenabbruch
 - 2.4. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz
3. Reaktionsschema und Reaktionskinetik
4. Die experimentelle Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes
 - 4.1. Die Ermittlung der Bruttogeschwindigkeit
 - 4.2. Die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte
 - 4.3. Das Experiment
5. Weitere Begriffe aus dem Themenkreis der radikalischen Polymerisation

- 5.1. Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad
 - 5.2. Kettenübertragung
 - 5.3. Der Trommsdorff-Effekt
-
6. Fragen zur radikalischen Polymerisation

1. Vorstellung des zu untersuchenden Problems

Da heute alle wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation bekannt sind, eignet sich diese Reaktionsart besonders gut, um eine Reihe von Definitionen, Begriffen, Methoden und Denkweisen der kinetisch-mechanistischen Betrachtung der Polymerisation zu erläutern und einzuüben. Als praktisches Beispiel wurde die Umsetzung von Styrol mit Azobis-isobutyronitril (AIBN) gewählt:



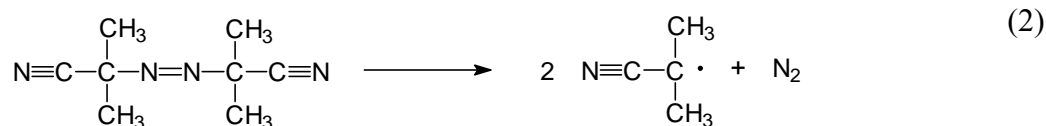
Wie sich gezeigt hat, setzt sich diese Bruttoreaktion aus mehreren Teilschritten zusammen. Es ist der Verdienst vor allem von G.V. Schulz, H. Mark, J.W. Breitenbach und H.W. Melville, diesen Reaktionsmechanismus aufgeklärt zu haben. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen, wobei die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die in diesem Praktikumsversuch nachvollzogen werden soll, eine wichtige Rolle spielte, ergab sich der unten aufgeführte Reaktionsmechanismus.

2. Allgemeiner Überblick über den Reaktionsmechanismus

Die Polymerisation verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus, genau wie die als Schulbeispiel bekannte Chlorknallgasreaktion. Wie bei allen Kettenreaktionen unterscheidet man den Kettenstart, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch.

2.1. Der Kettenstart

Am übersichtlichsten verläuft der Kettenstart durch Initiatoren. Hierbei handelt es sich um eine niedermolekulare Substanz, die z. B. beim Erwärmen oder bei Lichteinwirkung in Radikale zerfällt. Als Initiatoren können z. B. Peroxide, Persulfate und Azoverbindungen dienen. Wegen seiner bequemen Handhabung und des übersichtlichen Zerfallsverlaufs zählt AIBN zu den am häufigsten angewendeten Initiatoren. Der Zerfall von AIBN, der nach folgender Gleichung vor sich geht



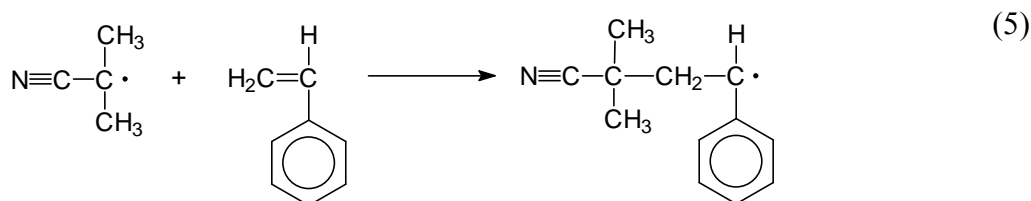
folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$\frac{d[\text{AIBN}]}{dt} = -k_z [\text{AIBN}] \quad (3)$$

Da beim Zerfall aus jedem Molekül zwei Radikale (abgekürzt R*) entstehen, ist die Radikalbildungsgeschwindigkeit doppelt so hoch wie die Zerfallsgeschwindigkeit.

$$\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = 2 k_z [\text{AIBN}] \quad (4)$$

Die Initiatorradikale reagieren nun mit dem Monomer (abgekürzt M) unter Öffnung der Doppelbindung. Dabei bildet sich eine σ -Bindung zwischen R und M. Gleichzeitig entsteht eine neue Radikalstelle am Monomer:



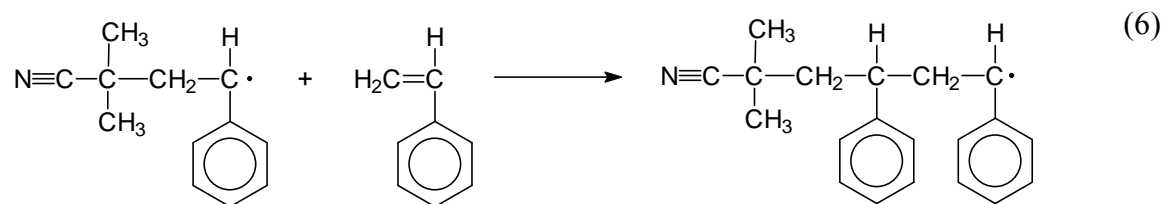
Aber nicht alle, durch den Initiatorzerfall entstehende, Radikale sind für die Polymerisation verfügbar. Ein Teil davon rekombiniert nach Ausstoßen des N_2 , bevor die Radikale auseinander diffundieren (siehe auch Cage-Effekt). Der Bruchteil f der wirklich verfügbaren Radikale, als "Radikal-Ausbeute-Faktor" (engl. radical efficiency) bezeichnet, ist definiert als:

$$f = \frac{\text{Zahl der kettenstartenden Radikale}}{\text{Zahl der gebildeten Radikale}}$$

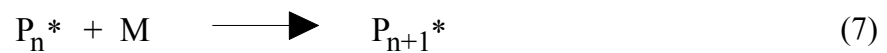
f lässt sich experimentell bestimmen durch Versuche mit ^{14}C -markiertem AIBN. Bei der Polymerisation von Styrol bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ ist f etwa 0.5.

2.2. Das Kettenwachstum

Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das im Startschritt gebildete Monomerradikal:



Ein wachsendes Radikal, das n Monomermoleküle addiert hat, bezeichnet man als Polymerradikal P_n^* . Allgemein lässt sich dann die Wachstumsreaktion folgendermaßen formulieren:



Das zugehörige Zeitgesetz lautet:

$$v_w = k_w [\text{P}^*] [\text{M}] \quad (8)$$

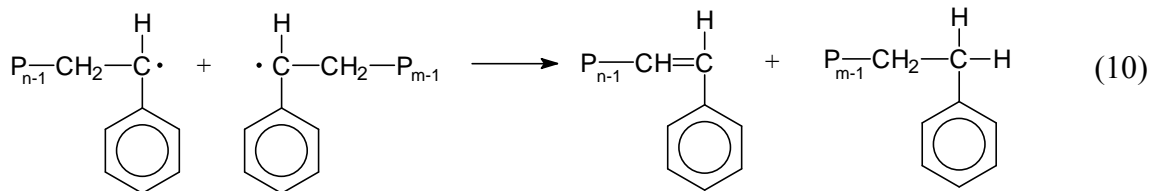
Da bei jedem Additionsschritt wieder ein wachstumsfähiges Radikal entsteht, liegen die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenreaktion vor. Der entscheidende Unterschied zu einer niedermolekularen Kettenreaktion, wie etwa der Chlorknallgasreaktion, liegt in der Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Gliedern der Reaktionskette.

2.3. Der Kettenabbruch

Die Kette bricht ab, wenn zwei Polymerradikale miteinander reagieren. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. Entweder die beiden Radikale kombinieren miteinander (Rekombination)



oder es wird ein Wasserstoffatom von einer Kette auf die andere übertragen (Disproportionierung).



Für beide Abbruchsreaktionen erhält man dasselbe Geschwindigkeitsgesetz (die Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch je nach Reaktionsart verschieden):

$$v_{\text{ab}} = -\frac{d[P_n^*]}{dt} = k_{\text{ab}} [P_n^*] [P_m^*] \quad (11)$$

2.4. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz

Bei einer radikalischen Polymerisation liegen schon bei ganz geringen Umsätzen fertige Polymere neben unreaktierten Monomeren vor. Der Grund hierfür ist, daß die Wachstumsreaktion (Gl. 7) gegenüber der Zerfallsreaktion des Initiators (Gl. 2) eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie erfordert. Das bedeutet, daß der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Polymerisationsreaktion ist. Wenn einmal ein Starterradikal gebildet ist, wird die Reaktionskette in größenordnungsmäßig einer Sekunde durchlaufen, bis der Abbruch erfolgt. Das Fortschreiten der Polymerisation besteht also nicht in einer Vergrößerung des Molekulargewichts (im Unterschied zur ionischen Polymerisation und zur Polykondensation), sondern in einer Erhöhung des Umsatzes. In einer Darstellung des

mittleren Polymerisationsgrades \bar{P}_n als Funktion des Umsatzes erhält man also für die radikalische Polymerisation im Anfangstadium folgendes charakteristisches Bild:

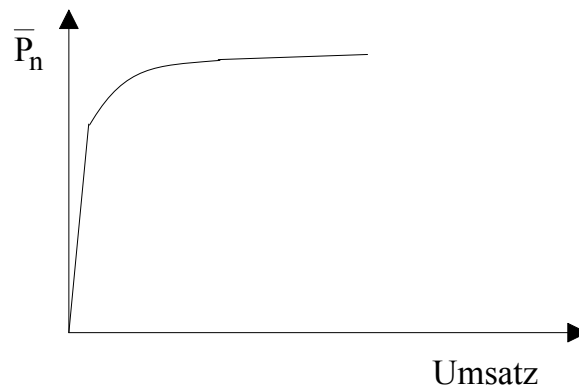


Abb. 1: *Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz bei der radikalischen Polymerisation*

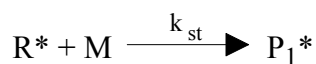
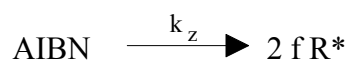
3. Reaktionsschema und Reaktionskinetik

Aus den Teilreaktionen und deren Geschwindigkeitsgesetzen muß nun das Zeitgesetz für die Bruttoreaktion ermittelt werden. Die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} ist definiert als der Umsatz von Monomerem zu Polymerem pro Volumeneinheit und Zeiteinheit:

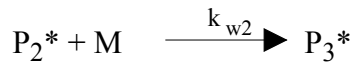
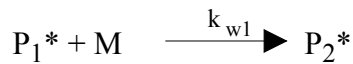
$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta [M]}{\Delta t} \quad (12)$$

Der Übersicht halber seien die einzelnen Teilreaktionen noch einmal in einem Reaktionsschema zusammengefaßt:

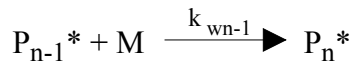
Start:



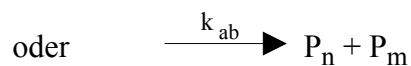
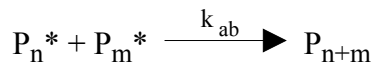
Wachstum:



•
•
•
•



Abbruch:



Mit Hilfe dieses Reaktionsschemas erfolgt die Herleitung der idealen Polymerisationskinetik. Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

1. Alle Reaktionen sind irreversibel.
2. Die Konzentration an Initiatorradikalen R sei stationär; d.h. die Radikale werden durch die Zerfallsreaktion des Initiators gebildet und durch die Startreaktion verbraucht.

$$\frac{dR^*}{dt} = 0 = 2 k_z f [I] - k_{st} [R^*] [M] \quad (13)$$

3. Die Initiatorkonzentration bleibe während der Polymerisation praktisch konstant, d.h. die zur Zeit t herrschende Initiatorkonzentration [I] sei mit der anfänglichen Konzentration [I₀] identisch.
4. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion ist annähernd gleich derjenigen der Wachstumsreaktion

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_w [P^*] [M] + k_{st} [R^*] [M] \quad (14)$$

da der Monomerverbrauch in der Startreaktion (2. Summand) bei hohen Polymerisationsgraden vernachlässigbar gegenüber dem in der Wachstumsreaktion ist.

Damit ergibt sich:

$$v_{Br} \approx v_w = k_w [P^*] [M] \quad (15)$$

5. Der Abbruch erfolgt nur durch gegenseitige Desaktivierung zweier Polymerradikale.

6. Die Konzentration an Polymerradikalen P sei stationär:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = k_{st} [R^*] [M] - k_{ab} [P^*]^2 = 0, \text{ d.h. } v_{st}=v_{ab}, \text{ } k_{st} [R^*] [M]=k_{ab} [P^*]^2 \quad (16)$$

Aus Gl. 16 folgt für die Polymerradikalkonzentration:

$$[P^*] = \sqrt{\frac{k_{st} [R^*] [M]}{k_{ab}}} \quad (17)$$

und aus Gl. 13 für die Initiatorradikalkonzentration:

$$[R^*] = \frac{2 k_z f [I]}{k_{st} [M]} \quad (18)$$

Setzt man $[R^*]$ (Gl. 18) in Gl. 17 ein, so ergibt sich:

$$[P^*] = \sqrt{\frac{2 k_z f [I]}{k_{ab}}} \quad (19)$$

Setzt man dieses $[P^*]$ in Gl.15 ein, ergibt sich die Gleichung für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung von $[I] \approx [I]_0$:

$$v_{Br} = k_w \sqrt{\frac{2 k_z f}{k_{ab}}} \sqrt{[I]_0} [M] \quad (20)$$

4. Die experimentelle Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes

4.1. Die Ermittlung der Bruttogeschwindigkeit

Die Bruttogeschwindigkeit oder Polymerisationsgeschwindigkeit ist nach Gl. 12 definiert als die negative zeitliche Änderung der Monomerkonzentration. Zur Bestimmung dieser Änderung können alle physikalischen und chemischen Eigenschaften herangezogen werden, die sich während der Polymerisation ändern. Ein in der Polymerchemie oft anwendbares Verfahren ist die Dilatometrie. Sie beruht auf der Änderung des spezifischen Volumens beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren. Der Ausdruck Dilatometrie ist etwas irreführend, da das Polymere die höhere Dichte aufweist und daher beim Polymerisationsvorgang eine Kontraktion und nicht eine Dilatation beobachtet wird. Der Umsatz in % errechnet sich dann nach folgender Formel:

$$U = \frac{100 \Delta V}{K V_0} \quad \text{wobei } K = \frac{V_{\text{sp(M)}} - V_{\text{sp(Poly)}}}{V_{\text{sp(M)}}} \quad (21)$$

$V_{\text{sp(M)}}$	= spezifisches Volumen des Monomeren
$V_{\text{sp(Poly)}}$	= spezifisches Volumen des Polymeren
V_0	= Volumen des eingesetzten Monomeren
ΔV	= Volumenänderung durch Kontraktion

K entspricht somit der relativen Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V}$ bei vollständigem Umsatz. Der Zahlenwert der Konstanten K beträgt für Styrol bei 50 °C: $K = 0.167$.

Normalerweise ist es nötig, den Verlauf der Reaktion über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Man mißt zu verschiedenen Zeiten den Umsatz und stellt die sogenannte "Zeit-Umsatz-Kurve" auf. Die gesuchte Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich dann nach der Definitionsgleichung (12) als die Steigung der t-U-Kurve.

Abb. 2 zeigt eine solche t-U-Kurve, sowie die daraus durch graphisches Differenzieren gewonnene Bruttogeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes für eine Polymerisation von Styrol "in Substanz", d.h. ohne Zusatz von Lösungsmittel. Der eigenartige Verlauf der Kurve wird in Abschnitt 5.3. diskutiert.

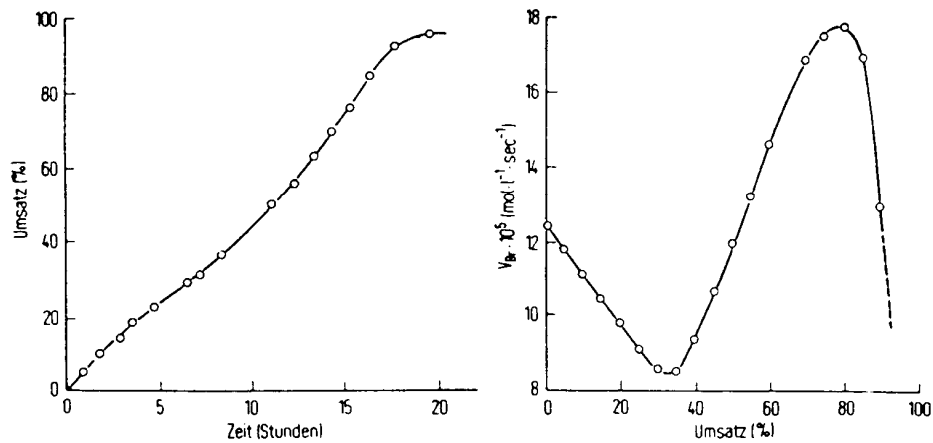


Abb. 2: *U-T- und v-U-Kurven von Styrol bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und AIBN als Initiator*

Vereinfacht kann man auch die zu verschiedenen Zeiten im Dilatometer gemessenen Steighöhen direkt gegen die Zeit auftragen und erhält ebenfalls die Polymerisationsgeschwindigkeit aus der Steigung der Kurve. Dabei verliert man aber die Information darüber, inwieweit der Umsatz schon fortgeschritten ist. Da bei fortschreitendem Umsatz eine **Kontraktion** stattfindet, muß zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit die Steigung mit umgekehrtem Vorzeichen, also positiv, genommen werden.

4.2. Die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte

Es ist nun zu überprüfen, in welcher Weise die im vorigen Abschnitt behandelte Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration und der Monomerkonzentration abhängt. Soll die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von einer dieser Variablen bestimmt werden, so muß die andere konstant gehalten werden. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen v_{Br} und $[I]$ wird man in einer Serie von Ansätzen bei konstanter Monomerkonzentration die Initiatorkonzentration ändern. Um den Verbrauch an Monomerem vernachlässigen zu können, läßt man die Polymerisation nur bis zu geringen Umsätzen, kleiner als 5 %, vonstatten gehen. Die für jede Initiatorkonzentration ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit trägt man in doppeltlogarithmischen Maßstab gegen die betreffende Initiatorkonzentration auf. Die Reaktionsordnung bezüglich des Initiators erhält man aus der Steigung der Geraden. Entsprechendes gilt für den Zusammenhang zwischen v_{Br} und $[M]$. Für Meßserien an Styrol mit AIBN als Initiator und Brombenzol als Lösungsmittel ist dies in Abb. 3 dargestellt.

Diese Messungen liefern das empirische Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_{Br} = k [I]^{0.5} [M]^{1.0} \quad (22)$$

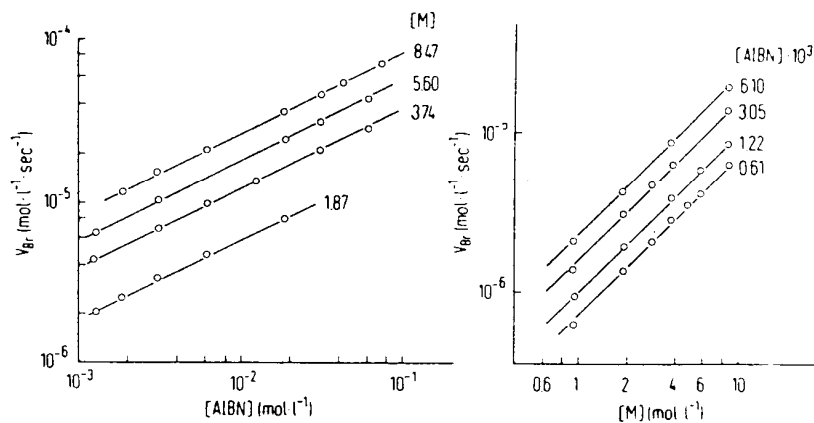


Abb. 3: Polymerisation von Styrol mit AIBN in Brombenzol ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

a) für $[M] = \text{const.}$; b) für $[I] = \text{const.}$

4.3. Das Experiment

Reines Styrol wird bei 60 °C mit AIBN als Initiator bis zu einem Umsatz von ca. 5 % polymerisiert. Es werden vier verschiedene Lösungen mit Initiatorkonzentrationen (AIBN in Styrol) hergestellt:

0.15×10^{-2} (Lsg. 1), 0.6×10^{-2} (Lsg. 2), 1.5×10^{-2} (Lsg. 3) und 2.4×10^{-2} mol/l (Lsg. 4)

Chemikalien: Styrol M = 104,15
(frisch über Alox B filtriert, unter Argon und bei -18°C gelagert)
AIBN M = 164,21
(umkristallisiert aus Methanol)
Methanol
Chloroform

Geräte: 4 Dilatometer^{a)}
1 Meßkolben 25 ml (f. Lösung 1), 3 Meßkolben 20 ml
Bechergläser
Thermostat (T = 60 °C)
Saugflasche mit Fritte
Analysenwaage
Vakuumtrockenschrank

a) $V_0^{(1)} = 19.86 \text{ cm}^3$, $V_0^{(2)} = 9.98 \text{ cm}^3$, $V_0^{(3)} = 10.16 \text{ cm}^3$,
 $V_0^{(4)} = 10.51 \text{ cm}^3$ (V_0 = Volumen des Kolbens *plus* Steigrohr!)

Durchführung:

Der Initiator wird in die Meßkölbchen eingewogen (genaue Einwaage notieren, oben angegebene Konzentrationen sind „Idealkonzentrationen“, die nur ungefähr erreicht werden müssen) und in Styrol gelöst. Die Meßkolben werden mit Styrol bis zur Marke aufgefüllt (mit kaltem Styrol nie bis zur Eichmarke auffüllen). Die klaren Lösungen werden in die Dilatometer bis über den Schliff blasenfrei eingefüllt und die zugehörigen schwach gefetteten Kapillaren (ml-Skala) sorgfältig aufgesetzt und befestigt. Das große Dilatometer wird für die

Polymerisation mit der kleinsten Initiatorkonzentration verwendet (Lösung 1). Nach Einsetzen der Dilatometer in einen auf 60 °C eingestellten Thermostaten wird nach Beginn der Kontraktion alle 5 Minuten, bei der höchsten Initiatorkonzentration (Lösung 4) alle 2 Minuten abgelesen. Die ersten drei Lösungen können auch gleichzeitig abgelesen werden. Dazu muß bei Beginn der Messung (wenn bei allen drei Lösungen ein Wert auf der Skala ablesbar ist) das Volumen V_0 entsprechend anhand der Skala korrigiert werden.

Nach ca. 3 h bei der niedrigsten Initiatorkonzentration und nach 1.5 h bei den anderen Initiatorkonzentrationen ist das vorausberechnete Volumen, dem der gewünschte Umsatz von ca. 5 % zuzuordnen ist, erreicht. Die Dilatometer werden aus den Thermostaten herausgenommen und die Lösung 4 unter Rühren langsam in kaltes Methanol (ca. 0°C) getropft. Das ausgefallene Polymer wird über eine Nutsche abgesaugt, mit Methanol gewaschen und in möglichst wenig (!) Chloroform gelöst. Nach erneutem Ausfällen durch langsames Eintropfen in Methanol und Absaugen wird das Polymer im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Auswertung:

- a) Ermittlung der Ordnung der Reaktion bezogen auf die Initiatorkonzentration:
 - Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit v_{Br} für verschiedene Initiatorkonzentrationen aus der Auftragung $[M_t]$ gegen t . Bei welchem Wert f $[M]$ sollten sich die vier Kurven theoretisch schneiden?
 - Bestimmung der Reaktionsordnung durch doppeltlogarithmische Auftragung von v_{Br} gegen $[I]$. Warum ist der erhaltene Wert $\neq 0,5$?

- b) Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von v_{Br} gegen $[I]$ wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt (Hilfe: Ordinatenabschnitt = $\log k + \log[M]$)
Außerdem soll die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 (mit Initiatorkonzentration I_1) mit dem ermittelten Exponenten für $[I]$ berechnet und mit der Konstanten k verglichen werden.

- c) Alle bei dem Versuch erhaltenen oder gemessenen Werte sollen im Laufe der Auswertung tabellarisch dargestellt werden. Zu jeder erhaltenen Gerade soll die entsprechende Ausgleichsgeradengleichung angegeben werden.

- d) Die Probe, die mit der höchsten Initiatorkonzentration hergestellt wurde (Lösung 4), wird durch Umfällen gereinigt und für die GPC vorbereitet.

Umsatzbestimmung:

Die zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit notwendige Umsatzbestimmung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

- a) Abtrennung und Wägung der Polymeren.
- b) Messung der Abnahme der Monomerkonzentration
(z.B. durch Titration, IR- und UV-Spektr.)
- c) Messung des Brechungsindex
- d) Messung der Volumenkontraktion (Dilatometrie)

Eine der einfachsten Methoden zur Messung des Umsatzes ist die Beobachtung der Volumenkontraktion. Sie beruht auf Dichteunterschieden zwischen dem Monomer und dem Polymer. Die Volumenkontraktion beträgt für 100 %-igen Umsatz bei 25 °C z.B. für Styrol 14.1 %, für Vinylacetat 26.8 %, für Methylmethacrylat 23.1 % und für Isopren 25.0 %. Sie kann nach allen bisherigen Erfahrungen für geringere Umsätze linear interpoliert werden. Günstig für die Anwendung der dilatometrischen Methode wirkt sich neben der großen Empfindlichkeit (Umsatz < 1%) vor allem die Tatsache aus, daß die Dichte des Polymeren innerhalb der in Frage kommenden Grenzen nicht vom Polymerisationsgrad und von geringfügigen Strukturunterschieden abhängt.

Die jeweilige Monomerkonzentration $[M]_t$ läßt sich aus den partiellen Dichten des Monomeren ρ_M und des Polymeren ρ_P in Lösung berechnen:

$$[M]_t = \frac{V_t - V_\infty}{V_t} \frac{10^3}{(\rho_M^{-1} - \rho_P^{-1}) M_M} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (23)$$

- M_M = 104.14 g mol⁻¹
- V_t = Volumen zur Zeit t
- V_0 = Volumen zur Zeit t = 0

$$\begin{aligned}
V_{\infty} &= \frac{m_0}{\rho_P} = \frac{V_0 \rho_M}{\rho_P} \\
\rho_M &= 0.924 - 9.17 \times 10^{-4} T \\
\rho_P &= 1.087 - 7.00 \times 10^{-4} T \\
T &= \text{Temperatur in } ^\circ\text{C}
\end{aligned}$$

5. Weitere Begriffe aus dem Themenkreis der radikalische Polymerisation

5.1. Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad

Die kinetische Kettenlänge ν sagt aus, wieviele Monomermoleküle im Durchschnitt pro gestartetem Polymerradikal angelagert werden, bevor der Kettenabbruch erfolgt. Daher ist ν gegeben durch das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von Kettenwachstum W_w und Kettenabbruch W_{ab} . Da diese Wahrscheinlichkeiten proportional den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind, gilt:

$$\nu = \frac{W_w}{W_{ab}} = \frac{v_w}{v_{ab}} = \frac{k_w [P^*] [M]}{k_{ab} [P^*]^2} \quad (24)$$

Mit der Definition der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 15) folgt dann:

$$\nu = \frac{k_w^2 [M]^2}{k_{ab} v_{Br}} \quad (25)$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gl.23 ist, daß die Initiatorradikale nicht auch wachsende Ketten abbrechen. Bei geringer Initiatorkonzentration kann dies in guter Näherung angenommen werden.

Der Polymerisationsgrad und somit das Molekulargewicht stehen offenkundig in enger Beziehung zur eben definierten kinetischen Kettenlänge.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des im Abschnitt 3 behandelten Reaktionsschemas beträgt der Polymerisationsgrad bei Kettenabbruch durch Kombination:

$$\bar{P}_n = 2 v.$$

Bei Kettenabbruch durch Disproportionierung gilt:

$$\bar{P}_n = v$$

5.2. Kettenübertragung

Man muß unterscheiden zwischen der Kette als Bezeichnung für ein lineares Makromolekül und der Kette (= Reaktionskette) als einem reaktionskinetischen Begriff. Nicht immer bedeutet ein Abbruch des Molekülwachstums zugleich auch ein Abbruch der kinetischen Kette. Es kommt nämlich vor, daß ein wachsendes Kettenradikal irgendeinem Molekül ein Atom, z.B. Wasserstoff oder Chlor entreißt, wobei das Radikal abgesättigt wird und das angegriffene Molekül als Radikal zurückbleibt und eine neue Kette startet. Die Kettenreaktion setzt sich also ununterbrochen fort, obwohl das Kettenwachstum des ersten Makromoleküls beendet ist. Eine solche Kettenübertragung kann stattfinden mit dem Initiator, mit wachsenden oder bereits fertigen Ketten, dem Monomeren, dem Lösungsmittel und mit eigens, zum Zwecke der Kettenübertragung, zugesetzten Stoffen, sogenannten "Reglern". Von praktischer Bedeutung sind vor allem die drei letztgenannten Fälle, die Übertragung durch das Monomer, das Lösungsmittel und durch Regler (z. B. Mercaptane).

Wenn eine solche Kettenübertragung bei der Polymerisation stattfindet, muß in das Reaktionsschema eine zusätzliche Reaktion eingefügt werden, welche $[P^*]$ vermindert, ohne v_{Br} wesentlich zu beeinflussen. Mit XQ ist allgemein der Übertragungspartner bezeichnet, dessen schwach gebundenes Atom X an das Polymerradikal abgegeben wird.

$$v_{\ddot{U}} = -\frac{d[XQ]}{dt} = k_{\ddot{U}} [P^*] [XQ] \quad (26)$$

Analog der kinetischen Kettenlänge ν definiert man beim Auftreten von Kettenübertragung eine Größe ν' :

$$\nu' = \frac{v_w}{v_{ab} + v_{\bar{U}}} \quad (27)$$

ν' wird als "Polymerkette" bezeichnet. Sie umfaßt die Gesamtheit aller Monomeren, die durch eine Folge von Wachstumsschritten zusammenhängen und reicht vom Kettentstart oder einer Übertragung bis zum Kettenabbruch oder einer Übertragung. Findet keine Übertragung statt, so ist $\nu' = \nu$. Für Disproportionierungsabbruch gilt:

$$\bar{P}_n = \nu'$$

Bei Kombinationsabbruch muß berücksichtigt werden, daß zwei Arten von Polymermolekülen vorliegen:

a) Moleküle, deren Wachstum durch einen Übertragungsschritt beendet wurde, für diese gilt ebenfalls:

$$\bar{P}_n = \nu'$$

b) Moleküle, deren Wachstum durch einen Kombinationsschritt beendet wurde, für diese gilt:

$$\bar{P}_n = 2 \nu'.$$

5.3. Der Trommsdorf-Effekt (NT-Effekt, Gel-Effekt)

Verfolgt man die Polymerisation bis zu hohen Umsätzen, so ist bei Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes für die Polymerisation, Gl. 20, zu erwarten, daß die Bruttogeschwindigkeit

wegen der Verminderung von $[M]$ linear mit dem Umsatz abnimmt. Bei Polymerisation von Styrol in Lösung ist das in guter Näherung der Fall. Bei der Polymerisation in Substanz aber steigt im Laufe der Polymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit unverhältnismäßig an. E. Trommsdorf deutete diesen Effekt folgendermaßen:

Im Laufe der Polymerisation steigt die Polymerkonzentration und damit die Viskosität der Reaktionslösung an. Dadurch wird die Diffusion der wachsenden Ketten gehemmt, letztere werden an der gegenseitigen Desaktivierung gehindert. Da aber die Reaktionsfähigkeit der Kettenenden unverändert bleibt und die viel kleineren Monomermoleküle sich noch relativ ungestört bewegen können, findet das Kettenwachstum weiter statt. Die kinetische Kettenlänge wird dadurch verlängert.

Bereits vor Erreichen von 100 % Umsatz sinkt die Geschwindigkeit aber praktisch auf null ab, weil jetzt auch das Monomere "eingefroren" wird; die gesamte Reaktionslösung ist dann glasig erstarrt.

6. Fragen zur radikalischen Polymerisation

- 1) Unter welchen Bedingungen ist die Beziehung $v_w \sim [I]^{0.5}$ nicht mehr gültig?
- 2) Die Aktivierungsenergie des Zerfalls von AIBN liegt bei ca. 30 kcal/mol. Für die Aktivierungsenergie der Bruttogeschwindigkeit bei der Polymerisation von Styrol findet man ca. 20 kcal/mol. Wie ändern sich Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei kleinem Umsatz und Vernachlässigung von Übertragungsreaktionen, wenn man die Temperatur von 40°C auf 20°C erniedrigt?
- 3) Bei höheren Initiatorkonzentrationen wird beobachtet, daß das Molekulargewicht von Anfang an höher ist als erwartet. Warum?
- 4) Wie ändert sich die Abbruchgeschwindigkeit bei Eintritt des NT-Effekts?
- 5) Wie und warum verändert sich die Uneinheitlichkeit gegenüber dem theoretischen Wert, wenn vollständig auspolymerisiert wird?
- 6) Diskutieren Sie kurz die Problematik der Anwesenheit von Sauerstoff bei der radikalischen Polymerisation. Könnte er auch als Initiator fungieren?
- 7) Was besagt der Begriff ceiling-Temperatur? Gibt es auch eine floor-Temperatur?
- 8) Zeichnen Sie jeweils die Diagramme v_{Br} gegen den Umsatz, sowie \bar{P} gegen den Umsatz (in Lösung). Wie sehen die entsprechenden Diagramme (\bar{P} gegen Umsatz) bei der Polykondensation bzw. bei der ionischen Polymerisation aus?

Radikalische Copolymerisation

1. Aufgabe

Styrol und Methylmethacrylat sollen bis zu kleinen Umsätzen radikalisch copolymerisiert werden. Die Analyse der Copolymerzusammensetzung wird NMR-spektroskopisch durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten werden Copolymerisationsparameter bestimmt.

2. Literatur

1. F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944)
2. M. Fineman, S.D. Ross, J. Polym. Sci. 5, 259 (1959)
3. M. Hoffmann et al., „Polymeranalytik“, Stuttgart 1977, S. 58 ff.
4. H.J. Harwood, Angew. Chem. 77, 404 und 1124 (1965)
5. H.G. Elias, „Makromoleküle“, Basel 1975, S. 632 ff.
6. B. Vollmert, „Grundriß der Makromolekularen Chemie“ Vol. 1, Karlsruhe 1982, S. 114 ff.

3. Theoretische Grundlagen

Copolymerisation nennt man die gemeinsame Polymerisation von meist zwei oder mehr als zwei chemisch verschiedenen Monomeren. Das entstandene Copolymer enthält die beteiligten Monomeren als Bausteine. Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf die Copolymerisation zweier Monomere.

3.1. Copolymerisationsgleichung

In diesem Abschnitt erfolgt die Ableitung der Copolymerisationsgleichung über eine kinetische Betrachtung.

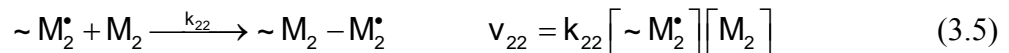
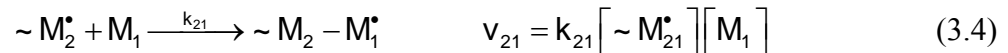
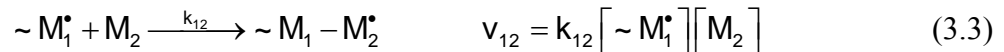
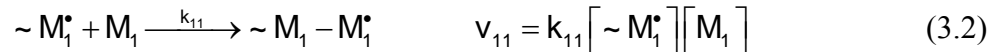
Für die Ableitung der Gleichung müssen folgende Annahmen gemacht werden:

- a) Die Polymerisation ist irreversibel, d.h. in den Gleichungen 3.2-5 gibt es keine Rückreaktionen
- b) Die Bruttokonzentrationen $[M_1]$ und $[M_2]$ sind gleich der Konzentration am Reaktionsort.
- c) Der Polymerisationsgrad ist sehr hoch, so daß der Monomerverbrauch für Start, Abbruch und Übertragung vernachlässigt werden kann.
- d) Der Einfluß des vorletzten eingebauten Monomeren auf die Reaktivität des Polymerradikals ist vernachlässigbar.
- e) Bei der kinetischen Betrachtung gilt das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip.

Ziel der kinetischen Betrachtung der Copolymerisation ist es, eine Aussage über das molare Einbauverhältnis der Monomeren m_1/m_2 im Copolymerisat zu machen. Dieses Einbauverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Abnahme der Monomeren als Funktion der Zeit:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_2]/dt} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (3.1)$$

Bei der Copolymerisation zweier Monomere sind zwei verschiedene Polymerradikale möglich, die beide Monomere anlagern können. Daraus resultieren vier Wachstumsreaktionen:



Die Eigenschaften des Polymerradikals werden im wesentlichen durch das zuletzt eingebaute Monomer bestimmt (Ausnahmen siehe unten).

Die Konzentration des Monomeren M_1 nimmt nach Gleichung 3.2 und Gleichung 3.4 ab. Die Konzentration des Monomeren M_2 nimmt nach Gleichung 3.3 und Gleichung 3.5 ab.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = v_{11} + v_{21} = k_{11} [\sim M_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [\sim M_2^\bullet] [M_1] \quad (3.6)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = v_{12} + v_{22} = k_{12} [\sim M_1^\bullet] [M_2] + k_{22} [\sim M_2^\bullet] [M_2] \quad (3.7)$$

Im quasistationären Zustand ist die Konzentration der Radikale konstant (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip); angewendet auf die Copolymerisation gilt:

$$\frac{d[\sim M_1^\bullet]}{dt} = v_{21} - v_{12} = 0 \quad (3.8)$$

$$k_{12} [\sim M_1^\bullet] [M_2] = k_{21} [\sim M_2^\bullet] [M_1] \quad (3.9)$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.9 gelingt es, die Konzentration der aktiven Spezies $[\sim M_2^\bullet]$ durch $[\sim M_1^\bullet]$ auszudrücken. Setzt man die Gleichung 3.6 und 3.7 sowie Gleichung 3.9 in Gleichung 3.1 ein und führt man die Verhältnisse

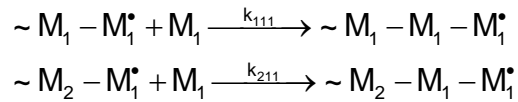
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{und} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (3.10)$$

ein, wobei man r_1 und r_2 als Copolymerisationsparameter bezeichnet, so erhält man die Copolymerisationsgleichung

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (3.11)$$

3.2. Einfluß des vorletzten eingebauten Monomeren (penultimate effect)

Wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen Einfluß auf die Anlagerungsreaktion hat, muß man zwei Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden:



Man hat also insgesamt 8 Anlagerungsreaktionen zu unterscheiden. Eine Beeinflussung findet man besonders dann, wenn das vorletzte eingebaute Monomere einen starken induktiven Effekt auf das anlagernde Monomere ausübt (z.B. im System Fumaronitril/Styrol).

3.3. Diskussion der r_1, r_2 – Wertepaare

Trägt man den Molenbruch $m_1/(m_1+m_2)$ des in das Polymer eingebauten Monomeren M_1 (Umsatz $< 5\%$) gegen den Molenbruch $M_1/(M_1+M_2)$ des Monomeren in der Ausgangsmischung auf, so erhält man für die aufgeführten Werte von r_1 und r_2 das in Abb. 1 gezeigte Diagramm:

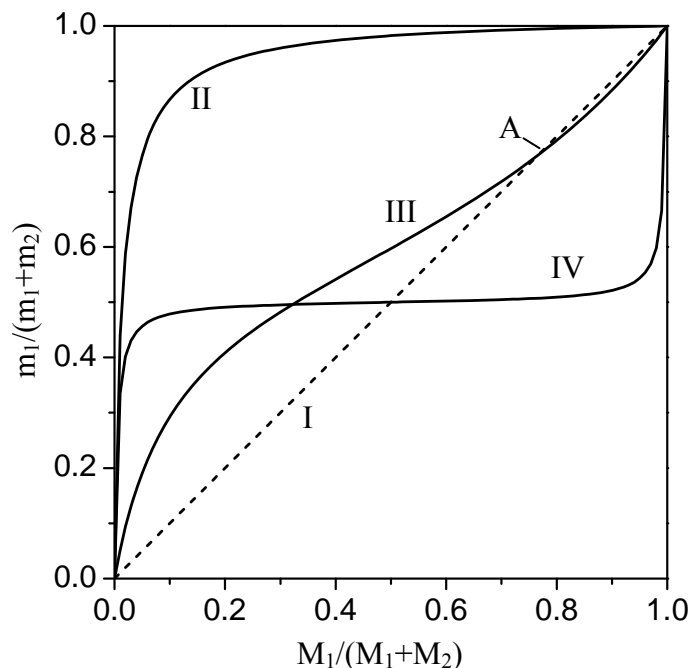


Abb.1 Copolymerisationsdiagramm (A = azeotroper Punkt)

I	Styrol	$r_1 = 1.0$
	<i>p</i> -Trimethylsilylstyrol	$r_2 = 1.0$
II	Styrol	$r_1 = 55 \pm 10$
	Vinylacetat	$r_2 = 0.01 \pm 0.01$
III	Styrol	$r_1 = 0.75 \pm 0.03$
	Methylacrylat	$r_2 = 0.18 \pm 0.02$
IV	Vinylether	$r_1 = 0.01$
	Maleinsäureanhydrid	$r_2 = 0.01$

3.3.1. Ideale azeotrope Copolymerisation (I)

$$r_1 = r_2 = 1$$

In diesem Fall ist $k_{11} = k_{12}$ und $k_{22} = k_{21}$, das bedeutet keine Selektivität der Polymerradikale gegenüber den beiden Monomeren. Der Einbau erfolgt statistisch. Man findet die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches der Monomeren im Polymer exakt wieder.

3.3.2. Ideale nicht azeotrope Copolymerisation (II)

$$r_1 = 1/r_2, \text{ d.h. } k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$$

Die Polymerradikale lagern die beiden Monomeren im gleichen Verhältnis an, d.h. die Reaktivität der beiden Radikale bezüglich der beiden Monomeren ist jeweils gleich.

Beispiel Styrol – Vinylacetat:

Das Polystyrolradikal lagert die Monomeren im Verhältnis 55 : 1 an und das Polyvinylacetatradikal lagert die Monomeren in dem gleichen Verhältnis 55 : 1 an.

3.3.3. $r_1 < 1$ und $r_2 < 1$ (III)

Sind beide Parameter kleiner als 1, so erfolgt mit zunehmender Annäherung an den Wert 0 eine leichtere Reaktion der Polymerradikale mit dem jeweils anderen Monomeren.

3.3.4. $r_1 \approx 0$ und $r_2 \approx 0$ (IV)

Hier reagiert das wachsende Polymerradikal nur noch mit dem anderen Monomer. Es entsteht eine Polymerkette, in der die beiden Monomeren abwechselnd eingebaut sind. Die Polymerisation endet meist, wenn eines der Monomeren verbraucht ist.

3.3.5. $r_1 > 1$ und $r_2 > 1$

Je größer die Parameter, desto leichter reagiert das Polymerradikal mit seinem eigenen Monomeren. Bei sehr großen r_1 und r_2 sollte entweder Blockcopolymerisation oder nebeneinander herlaufende Homopolymerisation der beiden Monomeren auftreten. Letzteres führt zu einer Mischung von Homopolymeren (polymer blend). Dieser Fall wurde bisher nur ganz selten beobachtet.

3.4. Experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur Bestimmung der Parameter r_1 und r_2 polymerisiert man ein Gemisch bekannter Zusammensetzung bis zu geringem Umsatz (5-10%), um $[M_1] = [M_1]_0$ und $[M_2] = [M_2]_0$ setzen zu können. Anschließend bestimmt man die Zusammensetzung des Copolymeren durch geeignete analytische Methoden: Elementaranalyse, UV-, NMR-, IR-Spektroskopie des Polymeren, radioaktive Markierung eines Monomeren, GC-Analyse der Restmonomeren. Zur Berechnung von r_1 und r_2 genügt es prinzipiell zwei Polymerisationen mit verschiedenen Monomerzusammensetzungen auszuführen. Wegen der großen Unsicherheit der analytischen Methoden empfiehlt sich jedoch eine Auswertung mehrerer Versuche nach graphischen Methoden.

3.4.1. Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Mayo und Lewis

Durch Umformung von Gleichung 11 ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen r_1 und r_2 :

$$r_1 = r_2 \frac{m_1 [M_2]^2}{m_2 [M_1]^2} + \frac{[M_2]}{[M_1]} \left(\frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \quad (3.12)$$

Steigung und Ordinatenabschnitt dieser Gleichung sind bekannt. Damit läßt sich für jeden Copolymerisationsansatz eine Gerade $r_1 = f(r_2)$ zeichnen (Abb. 2). Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 - theoretisch sollten sich die Geraden für alle Copolymerisationsansätze in einem Punkt schneiden - wird das arithmetische Mittel der Inkreismittelpunkte aller durch die Geraden gebildeten Dreiecke bestimmt. Die Streuung der Inkreismittelpunkte ermöglicht eine Aussage über die Genauigkeit der Bestimmung.

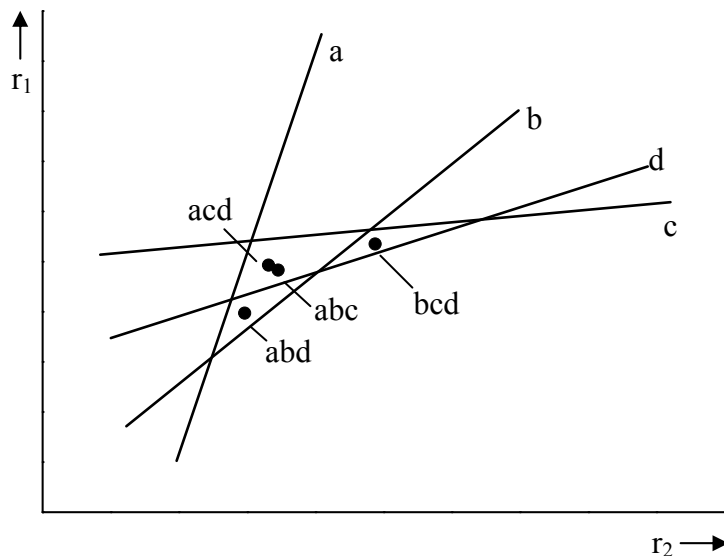


Abb. 2 Graphische Bestimmung der Parameter nach Mayo und Lewis

3.4.2. Graphische Bestimmung der Copoparameter nach Fineman und Ross

Nach Fineman und Ross wird Gleichung 11 so umgeformt, daß r_1 und r_2 Steigung und Ordinatenabschnitt einer Geraden sind:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = r_1 \cdot \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \frac{m_2}{m_1} - r_2 \quad (3.13)$$

Die einzelnen Copolymerisationsansätze werden durch die Punkte in der Auftragung

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \quad \text{gegen} \quad \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \frac{m_2}{m_1} \quad \text{wiedergegeben}$$

Die Ausgleichsgerade liefert r_1 als Steigung und r_2 als Ordinatenabschnitt.

3.4.3. π -Extensionsmodell

In neuer Zeit ist wiederholt versucht worden, Parameter aufgrund von LCAO-Berechnungen theoretisch vorherzusagen. Grundlage der Berechnungen war die Annahme, daß sich im Übergangszustand der Anlagerung des Monomeren an das Radikal ein ausgedehntes π -System bildet (π -Extension). Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Parameter war trotz unvermeidlicher Vernachlässigungen erstaunlich gut.

3.5. Einfluß der Konstitution der Monomeren auf die Copolymerisationsparameter

Ein einleuchtender Weg, die Reaktivitäten von Monomeren zu korrelieren geht von der Annahme aus, daß unter gleichen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstante k_{11} – z.B. für Styrol – für alle Copolymerisationen gleich ist. Dann ist der reziproke Wert von r_1 ein direktes Maß für die relative Reaktivität von Monomeren (M_2) gegenüber dem Styrolradikal. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von r_1^{-1} -Werten für verschiedene Monomere (M_2):

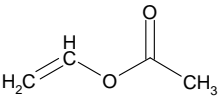
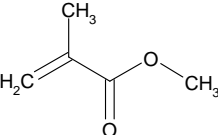
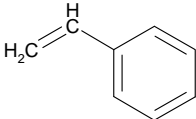
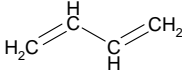
Tab. 1: Relative Reaktivität (r_1^{-1}) von Radikalen ($\sim M_1^\bullet$) gegenüber den Monomeren (M_2)
Für das Zustandekommen einer solchen Reihe sind folgende Effekte zu berücksichtigen:

M_2	$\sim M_1^\bullet$			
	St	BD	AN	MMA
2-Vinylpyridin	1,82	-	8,84	2,50
2-Chlorstyrol	1,79	0,85	-	2,00
4-Vinylpyridin	1,61	-	8,84	1,74
4-Chlorstyrol	1,35	0,69	-	2,41
Styrol	1,00	0,61	25,0	2,18
α -Methylstyrol	0,85	-	16,7	2,00

3.5.1. Resonanzstabilisierung von Monomer und Polymerradikal

Bei der Homopolymerisation findet man eine starke Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von der Resonanzstabilisierung des Monomeren und des Polymerradikals, wobei, wie Tab. 2 zeigt, die Stabilisierungsmöglichkeit des nach der Anlagerung gebildeten Radikals einen wesentlich größeren Einfluß hat.

Tab. 2: Anlagerungsgeschwindigkeit des Polymerradikals an sein eigenes Monomer und Resonanzstabilisierung des Radikals und des Monomeren

Monomer	Relative Geschwindigkeit der Anlagerung	Resonanzstabilisierungsenergie [kcal/mol]	
		Doppelbindung	Radikal
	23,0	1,7	4
	7,05	4,2	23
	1,45	4,2	24,5
	1	6,0	25

Abnehmende Resonanzstabilisierungsenergie verursacht ein Ansteigen der Reaktivität des Radikals. Ein stabiles Radikal ist nicht reaktiv genug mit einer Doppelbindung zu reagieren, die ein weniger stabilisiertes Radikal ergeben würde. Für die Copolymerisation bedeutet dies, daß Verbindungen bevorzugt miteinander copolymerisieren können, deren Radikalstabilitäten sich nicht zu sehr unterscheiden.

So ist z.B. das Polystyrolradikal ($\sim M_1^\bullet$) nicht reaktiv genug, um mit Vinylacetat (M_2) zu reagieren, da dies ein weniger stabilisiertes Radikal ergeben würde. Somit wird hier bevorzugt Styrol an das Polystyrolradikal angelagert.

3.5.2. Einfluß der Doppelbindungspolarität auf die Copolymerisationsparameter

Gegenüber der Radikalstabilität haben polare Effekte auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Homopolymerisation einen geringen Einfluß. Bei der Copolymerisation verdienen polare Effekte eine größere Beachtung, besonders dann, wenn es sich um wenig stabilisierte Radikaltypen handelt. Nimmt man z.B. Styrol als Bezugspunkt, so sieht man, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit an das Monomer M_2 umso größer wird (d.h. r_1 kleiner wird), je größer die Elektronenakzeptorwirkung des Substituenten an M_2 ist. Diese Tendenz besteht vornehmlich, wenn dabei Monomere gleichartig resonanzstabilisierte Radikale ergeben. Man muß also annehmen, daß das Radikal eine Polarisierung im gleichen Sinne wie das

Monomere erfährt. Bei genügend großer Polaritätsdifferenz der Monomeren copolymerisieren selbst Monomere, die nicht zur Homopolymerisation neigen, z.B. Vinylether mit Styrol oder Maleinsäureanhydrid. Dieses Verhalten läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

- Es findet eine Orientierung der Monomeren im Augenblick der Anlagerung des Monomeren an das wachsende Polymerradikal so statt, daß die Aktivierungsenergie des Anlagerungsschrittes dann besonders niedrig ist, wenn Radikal und Monomer entgegengesetzt polarisiert sind.
- Die Monomeren werden nach Art eines charge-transfer-Komplexes vororientiert (Nachweis von charge-transfer-Banden im UV). Durch partielle Ladungsübertragung bekommt der Komplex den Charakter eines „Diradikals“. Die eigentliche Polymerisation kann man sich demnach als Polykombinationsreaktion vorstellen (z.B. Vinylether – Maleinsäureanhydrid).

3.5.3. Sterische Effekte

Sterisch gehinderte Monomere können copolymerisieren, auch wenn sie nicht zur Homopolymerisation neigen. In Tab. 3 sind die relativen Geschwindigkeiten der Anlagerungsreaktionen von substituierten Ethylenen an einige Radikale zusammengestellt.

Tab.3: Reaktive Anlagerungsgeschwindigkeiten von sterisch gehinderten Monomeren an einige Radikale

Monomer	PAN [•]	PVAc [•]	PS [•]
Vinylchlorid	1,0	1,0	1,0
Vinylidenchlorid	3,6	10	9,2
Trichlorethylen	0,05	0,45	1,0
Tetrachlorethylen	0,007	0,04	0,09

Die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung an das Polystyrolradikal von Vinylchlorid zum Vinylidenchlorid läßt sich mit zunehmender Resonanzstabilisierung erklären. Die Anlagerungsreaktion ist bei beiden Monomeren sterisch praktisch nicht gehindert. Zunehmende sterische Hinderung über das Trichlorethylen zum Tetrachlorethylen hin bedingen jetzt einen Abfall der relativen Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl das Radikal zunehmend stabilisiert wird (vgl. Abb. 3).

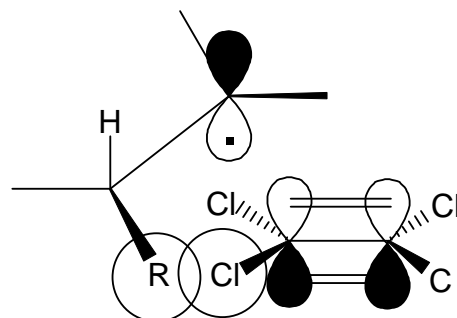


Abb. 3: Sterische Hinderung des Anlagerungsschrittes bei 1,2-substituierten Ethylen

3.5.4. Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur und der Phasenverhältnisse

Ein Einfluß des Lösungsmittels auf das Copolymerisationsverhalten zweier Monomere ist besonders dann zu erwarten, wenn ein Monomer assoziiert oder bei heterogenen Polymerisationen ein Monomer eine andere Löslichkeit aufweist als das andere. Assoziationsvorgänge am Polymeren machen sich dann besonders stark bemerkbar, wenn die Polymerisation heterogen ist und die Assoziation beider Monomere verschieden groß ist. Die Assoziation am Polymeren ist stark temperaturabhängig. Gibt es keinen solchen Assoziationseffekt am Polymeren, wie z.B. beim System Styrol/MMA, so nähern sich die Parameter mit höherer Temperatur dem Wert 1. Das bedeutet, daß die Selektivität der Polymerradikale gegenüber den Monomeren abnimmt.

3.6. Q,e – Schema nach Alfrey und Price

Die Parameter r_1 und r_2 sind definitionsgemäß Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen desselben Radikals mit zwei verschiedenen Monomeren. Sie erlauben also eine Aussage über die relative Reaktivität dieser Monomeren gegenüber dem betreffenden Radikal.

Die Reaktivität eines Radikals wird im wesentlichen durch Resonanzstabilisierungs- und Polaritätseffekte bestimmt. Beide Faktoren müssen in der Aktivierungsenergie E enthalten sein. Die Geschwindigkeitskonstante, z.B. für die Reaktion (3), kann ausgedrückt werden durch:

$$k_{12} = A_{12} \exp\left(-\frac{E_{12}}{RT}\right) \quad (A_{12} = \text{Stoßfaktor}) \quad (3.14)$$

Bei konstanter Temperatur kann man E_{12}/RT in die von der Resonanz beim Polymerradikal (p_1) und beim Monomeren (q_2) herrührenden Anteile sowie in die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungen beim Radikal (e_1^*) und beim Monomeren (e_2) bedingten Anteile zerlegen.

$$k_{12} = A_{12} \exp[-(p_1 + q_2 + e_1^* e_2)] \quad (3.15)$$

$\exp[-(p_1 + q_2)]$ kann in den Stoßfaktor mit einbezogen werden:

$$\begin{aligned} k_{12} &= A_{12} \exp(-p_1) \exp(-q_2) \exp(-e_1^* e_2) \\ k_{12} &= P_1 Q_1 \exp(-e_1^* e_2) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mit der vereinfachenden Annahme, daß $e_1^* = e_1$, d.h., daß Polarität von Radikal und Monomer gleich sind, erhält man:

$$k_{12} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 \cdot e_2) \quad (3.17)$$

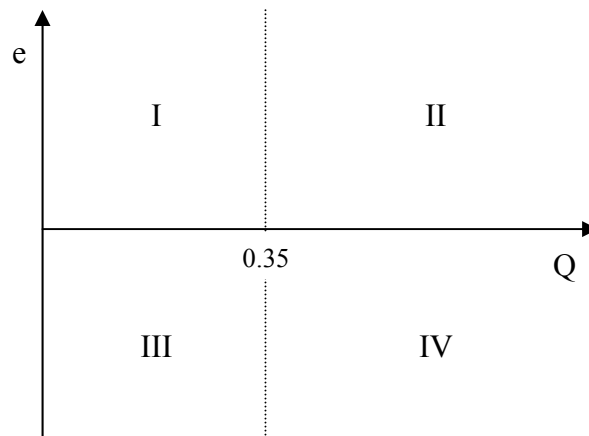
Und damit für r_1 , bzw. r_2 :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp[-(e_1 e_1)]}{P_1 Q_2 \exp[-(e_1 e_2)]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (3.18a)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3.18b)$$

Jedem Monomeren kann also ein Polaritätsterm (e-Wert), bzw. ein Resonanzterm (Q-Wert) zugeordnet werden, wenn ein Monomeres als Bezugssubstanz (Styrol $Q \equiv 1.0$; $e \equiv -0.8$) genommen wird.

Das Q, e – Schema gestattet, auf der Basis experimentell ermittelter Werte die Copolymerisationsparameter unbekannter Monomerpaare abzuschätzen und die Copolymerisationsfähigkeit qualitativ zu beurteilen. Dabei kann man in dem Diagramm $e = f(Q)$ vier Felder unterscheiden, wenn man Monomere mit $Q > .35$ als gut, solche mit $Q < 0.35$ als schlecht stabilisierbar bezeichnet.



Die Felder I und III enthalten Monomere, die schlecht resonanzstabilisierte Radikale bilden, die Felder II und IV enthalten Monomere, deren Radikale gut resonanzstabilisiert sind. Ein Monomerenpaar in den jeweiligen Feldern I und III oder II und IV zeigt die stärkste Copolymerisationstendenz. Keine bzw. geringe Copolymerisation findet zwischen Monomerpaaren aus I und II oder III und IV statt. Zwischen I und IV oder II und III findet nur bei sehr hohen, im Vorzeichen verschiedenen e-Werten beider Monomer Copolymerisation statt.

In Tabelle 4 sind die Q, e-Werte einiger Monomere aufgelistet.

Tab. 4: Zusammenstellung von Q , e -Werten einiger Monomere

Monomer	e	Q
N-Vinylurethan	-1,62	0,12
Isopropylvinylether	-1,31	-
Butadien	-1,05	2,39
Styrol (Bezugsmonomer)	-0,80	1,00
Vinylacetat	-0,22	0,26
Ethylen	-0,20	0,015
Vinylchlorid	0,20	0,044
2,5-Dichlorstyrol	0,09	1,60
Methylmetacrylat	0,40	0,74
Vinylidenchlorid	0,36	0,22
Acrylnitril	1,20	0,60
Vinylidencyanid	2,58	20,1

Grenzen des Q,e -Schemas

Das Modell, das dem Schema zugrunde liegt, ist relativ grob. Es beinhaltet, daß die Wechselwirkung zwischen Radikal und Monomer rein elektrostatischer Art ist. Ferner wird für das Monomer und das Polymerradikal das gleiche e verwendet. Das Q,e -Schema gestattet deshalb nur eine ungefähre Aussage über die r_1 , r_2 – Werte der Monomerpaaire. Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, neue Modelle zu entwickeln, sie haben sich aber bisher nicht durchsetzen können.

4. Zur Statistik der Copolymerkette

Wegen des Charakters des Bildungsprozesses folgen Länge und Zusammensetzung von Copolymerkettens gewissen Verteilungsfunktionen. Die an einer Copolymerprobe gemessenen Eigenschaften sind Mittelwerte und repräsentieren nicht den Aufbau einer einzigen Kette. Copolymere sind im allgemeinen heterogen im Bezug auf ihr Molekulargewicht, ihre Zusammensetzung und Sequenzverteilung. Freilich gelingt es mit den jetzt verfügbaren Methoden noch nicht Sequenzen beliebiger Länge und beliebigen Aufbaus analytisch zu erfassen. Mit der Kernresonanzspektroskopie können zur Zeit Sequenzen von maximal 5 Struktureinheiten identifiziert und quantitativ erfaßt werden.

4.1 Sequenzverteilung in Copolymeren

Die Häufigkeit des Auftretens von Sequenzen mit einem, zwei, drei usw. Bausteinen der gleichen Monomersorte wird durch die Wahrscheinlichkeit des Einbaues der betreffenden Monomeren in die Copolymerkette bestimmt.

Die Wahrscheinlichkeit p_{12} für die Bildung einer M_1 - M_2 -Sequenz ist gegeben durch das Verhältnis dieser Anlagerungsgeschwindigkeiten zur Summe aller möglichen Anlagerungsgeschwindigkeiten

$$\frac{v_{12}}{v_{11} + v_{12}} = p_{12} = \frac{k_{12} [M_1^*] [M_2]}{k_{11} [M_1^*] [M_2] + k_{12} [M_1^*] [M_2]} \quad (4.1)$$

und

$$p_{12} = \frac{1}{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}} \quad (4.2)$$

wenn Gleichung 4.1 zur Eliminierung der unbekanntes Konzentration M_1^* durch $k_{12} [M_1^*] [M_2]$ dividiert wird. Entsprechend können die Wahrscheinlichkeiten p_{21} und p_{22} formuliert werden.

Ferner muß gelten:

$$p_{11} + p_{12} + p_{22} = 1 \quad (4.3)$$

Durch die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten aus den r -Parametern und den Ausgangskonzentrationen der Monomeren wird der Zusammenhang zwischen Formalkinetik der Copolymerisation und dem statistischem Aufbau der Copolymerkette hergestellt.

4.2 Berechnung der mittleren Sequenzlänge

Mit Hilfe der oben genannten Wahrscheinlichkeiten kann man die Häufigkeit beliebiger Sequenzlängen aus M_1 und/oder M_2 -Einheiten berechnen.

Die mittlere Sequenzlänge e_1 für den Fall des Monomeren M_1 ergibt sich als:

$$\bar{l}_1 = \frac{v_{11}}{v_{12}} + 1 \quad (4.4)$$

oder wenn die Reaktionsgeschwindigkeit v durch die Gleichung 3.2-3.5 ersetzt werden:

$$\bar{l}_1 = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_1]} + 1 = \frac{k_{11} [M_1]}{k_{12} [M_1]} + 1 \quad (4.5)$$

Mit

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (4.6)$$

resultiert für die mittlere Sequenzlänge \bar{l}_1 des Monomeren M_1

$$\bar{l}_1 = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (4.7)$$

und analog für die Sequenzlänge \bar{l}_2

$$\bar{l}_2 = r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1 \quad (4.8)$$

4.3 Definition und Berechnung der Blockzahl

Man kann den chemischen Mikroaufbau von linearen Copolymeren auch mit der von Harwood eingeführten Blockzahl (run number) beschreiben. Die Blockzahl R ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Monomersequenzen (Anzahl von Blöcken, die aus nur einer Sorte von Grundbausteinen bestehen), die in einem Copolymermolekül pro 100 Monomereinheiten auftreten. Die Blockzahl R kann aus der Molprozentzahl der Monomeren im Copolymerisationsansatz r_A und r_B nach Gleichung 4.9 berechnet werden.

$$R = \frac{200}{2 + r_A \frac{[A]}{[B]} + r_B \frac{[B]}{[A]}} \quad (4.9)$$

5. Versuchsbeschreibung

5.1 Chemikalien

		MG [g/mol]
MMA: 40-50 ml	100.11	
Styrol: 40-50 ml	104.15	
AIBN: umkristallisiert aus Methanol	164.21	
Methanol		
Chloroform		

5.2 Geräte

Schlenkrohre	Schutzgasanlage
Ölbad mit Magnetrührer	Hochvakuumpumpe
Bechergläser	
Fritten mit Saugflasche	

5.3 Durchführung

5.3.1. Polymerisation

In Schlenkrohre werden die unten angegebenen Mischungsverhältnisse der beiden Monomere eingewogen und 0.5 Mol-% AIBN zugesetzt.

Tab. 5: Mischungsverhältnisse der beiden Monomeren

	Styrol [ml]	MMA [ml]
Kolben 1	2	10
Kolben 2	4	8
Kolben 3	6	6
Kolben 4	8	4
Kolben 5	10	2

Wichtig ist dabei die **genaue** Kenntnis der Mischungsverhältnisse (**wiegen!**).

Zum Entgasen werden die Lösungen an der Vakuumleitung unter Stickstoff mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert, bei geschlossenem Hahn aufgetaut, mit Stickstoff begast und erneut eingefroren. Auftauen und Einfrieren werden wie oben beschrieben zweimal wiederholt, (Achtung: Schliffett stört die spektroskopischen Untersuchungen empfindlich!)

Das Auftauen kann durch Eintauchen der Kolben in Methanol erheblich beschleunigt werden. Es können je drei Kolben gleichzeitig entgast werden.

Nach dem letzten Auftauen auf RT werden die Schlenkrohre im Stickstoffgegenstrom abgenommen und mit einem Schliffstopfen verschlossen.

Die Schlenkrohre werden dann bis zum Schliffansatz in das auf 50°C thermostatisierte Ölbad eingesetzt (Zeit notieren!).

Nach 1 h Polymerisationsdauer (entsprechend einem ungefähren Umsatz von 5-10%) werden die Schlenkrohre aus dem Bad genommen und die Polymere durch Eintropfen in 150 – 200 ml Methanol gefällt. Die ausgefallenen Niederschläge werden abfiltriert, mit Methanol sorgfältig gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

5.3.2. Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Zur Bestimmung der Comonomeranteile im Copolymer werden von den Copolymeren $^1\text{H-NMR-Spektren}$ aufgenommen. Die beiden Monomere besitzen Resonanzsignale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Charakteristisch für Styrol sind die Resonanzsignale für die H-Atome am Phenylring, während das Signal der Methoxygruppe für das MMA charakteristisch ist.

Bei der Aufnahme der Spektren werden die Signale integriert. Die Höhe der Integrale ist dabei direkt proportional zur Anzahl der H-Atome. Aus dem Verhältnis der Integralstufen läßt sich somit das Monomerverhältnis im Copolymer berechnen.

5.4. Auswertung des Versuchs

- a) Aus den durch NMR-Spektroskopie erhaltenen m_1/m_2 – Werten der verschiedenen Copolymere werden die r_1 und r_2 – Werte der beiden Monomere durch Einsetzen in Gl. 12 nach Mayo – Lewis und durch Einsetzen in Gl. 13 nach Fineman – Ross bestimmt (Fehlerbetrachtung!).
- b) Mit den erhaltenen m_1/m_2 – Werten wird das Copolymerisationsdiagramm erstellt (vgl. Abb.1)
- c) Aus den erhaltenen r_1, r_2 – Werten wird das Q, e -Wertepaar für MMA berechnet (Vergleich mit MMA-Werten aus Tab. 4) und in ein Q, e -Diagramm eingetragen, in dem die Lage einiger weiterer Monomere (Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Butadien u.a.) gekennzeichnet ist (vgl. „Polymerhandbook“). Anhand dieser Q, e -Werte ist die Copolymerisationsfähigkeit einiger Monomere mit MMA zu diskutieren.

Formblatt zur Auswertung des Versuchs Copolymerisation

Mischungsverhältnisse der Monomeren

Probe	Einwaagen		Stoffmengen		M_1/M_2
	Styrol [g]	MMA [g]	$n(\text{St})=M_1$ [mol]	$n(\text{MMA})=M_2$ [mol]	
1					
2					
3					
4					
5					

Mischungsverhältnisse der Monomeren im Copolymer (NMR-Auswertung)

Probe	Integralhöhe		m_1/m_2
	Styrol [mm]	MMA [mm]	
1			
2			
3			
4			
5			

4.5. Fragen

1. Was sind Blockcopolymerer, was sind Pfropfcopolymerer und wie würden Sie diese Copolymerer herstellen?
2. Was bezeichnet man als eine „ideale“ Copolymerisation und wie sieht das Copolymerisationsdiagramm aus
3. Welche Konsequenzen haben folgende r-Parameter für den strukturellen Aufbau der Copolymeren?

$$r_1 = 1.00 \quad r_2 > 1.00$$

$$r_1 = 1.00 \quad r_2 < 1.00$$

$$r_1 \rightarrow 0 \quad r_2 \rightarrow 0$$

$$r_1 \rightarrow \infty \quad r_2 \rightarrow \infty$$

4. Welchen Grenzwert strebt ein System mit $r_1 \rightarrow 0$ und $r_2 \rightarrow 0$ bezüglich der Zusammensetzung des Copolymeren an?
5. Welche Methoden für die experimentelle Ermittlung der Zusammensetzung eines Copolymeren kennen Sie?
6. Welchen Werten müssen r_1 und r_2 genügen, damit ein Azeotrop vorliegen kann?
7. Bestehen strukturelle Unterschiede zwischen den Polymeren aus radikalisch bzw. anionisch initiierten Copolymerisationen (bei gleichen Werten r_1 und r_2)?
8. Welche Grenzfälle der Sequenzverteilung sind in einem Copolymeren denkbar?
9. Welche Voraussetzungen sind für die statistische Ableitung der Copolymerisationsgleichung notwendig?
10. Wie sieht das Copolymerisationsdiagramm für $r_1 > 1$ und $r_2 > 1$ aus?
11. Was versteht man unter einer alternierenden Copolymerisation?
12. Warum erhält man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methoxygruppe im Copolymer, im Gegensatz zum MMA-Monomer, nicht nur ein Signal?
13. Ermitteln Sie die mittlere Sequenzlänge e und die Blockzahl R für die Monomerenpaare Styrol und Vinylidenchlorid ($r_1 = 2.0$, $r_2 = 0.14$). Die Monomerkonzentrationen betragen 30 mol % Styrol und 70 mol% Vinylidenchlorid, Erläutern Sie Ihr Ergebnis.

Ionische Polymerisation

Anionische „Living-Polymerization“ und kationische Polymerisation am Beispiel Styrol

Aufgabenstellung

An dem System “Styrol/sec-Butyllithium/Toluol” sollen der Living-Charakter und die Molmassenverteilung einer typischen anionischen Polymerisation überprüft werden.

In einem Handversuch soll Styrol mit Zinntetrachlorid in Substanz kationisch polymerisiert werden.

Literatur

- 1) H.-G. Elias, Makromoleküle
- 2) B. Vollmert, Polymer Chemistry
- 3) M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes

Inhalt

- 1. Theoretische Grundlagen**
 - 1.1 Allgemeines
 - 1.2. Anionische Polymerisation
 - 1.2.1. Initiierung
 - 1.2.2. Wachstum
 - 1.2.3. Abbruch
 - 1.2.4. Die Polymerisation von Styrol mit sec-Butyllithium in Toluol
 - 1.3. Kationische Polymerisation

2. Versuch

2.1. Anionische Polymerisation von Styrol

2.1.1. Durchführung

2.1.2. Auswertung

2.2. Kationische Polymerisation von Styrol

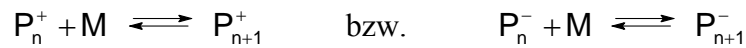
2.2.1. Durchführung

3. Fragen zur ionischen Polymerisation

1. Theoretische Grundlagen

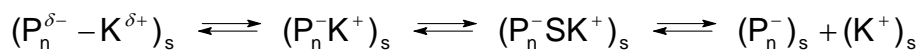
1.1. Allgemeines

Die ionische Polymerisation ist eine Kettenreaktion. Der Wachstumsschritt besteht in der Regel in der Anlagerung eines Monomeren M an ein Makroion P_n des Polymerisationsgrades n:



Je nach Ladung des Makroions unterscheidet man dabei zwischen kationischer und anionischer Polymerisation.

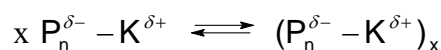
Im allgemeinen liegen die wachsenden Enden jedoch nicht als freie Ionen vor, sondern befinden sich im Gleichgewicht mit verschiedenen Spezies, wobei die Lage dieses Gleichgewichts von Lösungsmittel, Gegenion, Temperatur und Druck beeinflusst wird. Für die anionische Polymerisation von Styrol kann man z.B. folgende Spezies formulieren, die durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen sowie durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurden:



Ionenpaar	Kontakt-	solvens-	freie
mit kovalentem	ionenpaar	getrenntes	Ionen
Bindungsanteil		Ionenpaar	

mit K=Kation, S=Solvens; s soll eine solvatisierte Spezies kennzeichnen

Die einzelnen Formen können noch im Gleichgewicht mit Assoziaten stehen:



Die Reaktivität gegenüber dem Monomeren und damit die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt mit abnehmender Ionisation der Anion-Kation-Bindung. Assoziante von schwach polarisierten Ionenpaaren sind meist nicht polymerisationsaktiv; freie Ionen addieren um Zehnerpotenzen schneller Monomeres als Kontaktionenpaare.

„Kovalente“ Ionenpaare und ihre Assoziante liegen in der Regel in unpolaren Lösungsmitteln vor. Man spricht in diesen Fällen auch von pseudoionischen Polymerisationen oder Polyinsertionen, vor allem, wenn man eine Beteiligung von Assoziaten am Wachstumsschritt vermutet. Polare Solventien ermöglichen die Ionisation und Dissoziation der Ionenpaare, wobei der Anteil freier Ionen meist gering ist.

Die ionische Natur der wachsenden Enden bedingt eine Besonderheit der ionischen Polymerisation: Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation, wo ein Abbruch nicht verhindert werden kann, können die aktiven Enden aufgrund ihrer gleichsinnigen Ladungen keine Reaktionen miteinander eingehen. Es ist deshalb in einigen Fällen - besonders bei der anionischen Polymerisation - möglich, die Wachstumsreaktion beliebig lange aufrecht zu erhalten oder nach vollständigem Umsatz durch erneute Monomerzugabe wieder in Gang zu bringen. Der Polymerisationsgrad nimmt dabei linear mit dem Umsatz zu. Man spricht in diesem Fall von einer „Living-Polymerization“. Erst nach Abtöten der lebenden Enden, z.B. durch Zusatz einer Brönsted-Säure, wird die Reaktion endgültig gestoppt und kann nicht mehr in Gang gebracht werden. Voraussetzung für ein solches „lebendes“ Verhalten ist die Abwesenheit von kettenabbrechenden Verunreinigungen und Nebenreaktionen während der Polymerisation.

Da die ionische Polymerisation über Makroionen als wachsende Zentren verläuft, lassen sich vorwiegend solche Monomere ionisch polymerisieren, die die Ladung durch Elektronen-delokalisierung (I- und M-Effekte) stabilisieren können. Wichtige Beispiele finden sich in Tabelle 1 (aus B. Vollmert, Polymer Chemistry)

Tab.1: Beispiele für ionisch polymerisierbare Monomere

Tabelle 1 :

Examples of monomers which polymerize ionically.

anionic	anionic and cationic	cationic
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Isoprene}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Styrene}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Isobutylene} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Butadiene}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \alpha\text{-Methylstyrene} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{3-Methylbutene-1} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \\ \text{Methylenemalonate}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{O} \\ \text{Formaldehyde} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{4-Methylpentene-1} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \\ \alpha\text{-Cyanoacrylate}^* \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \text{Ethyleneoxide} \end{array} \right]$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \\ \text{Vinylethers} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \\ \alpha\text{-Cyanosorbate}^* \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \text{Epoxy-compounds} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{C} \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \text{Oxacyclobutane-derivatives} \end{array} \right]$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \\ \text{Acrylonitrile}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \text{Ethylenesulfide} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \text{Tetrahydrofuran} \end{array} \right]$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \\ \text{Methacrylic acid esters}^* \end{array}$		

*indicates monomers which also polymerize by radical initiation.

The cyclic ethers in brackets [] polymerize by the same mechanism as the olefins under which they are listed.

1.2. Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen werden in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Als polare Solventien sind vor allem Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan (Ethylenglykoldimethylether) gebräuchlich, als unpolare Medien Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Benzol und Heptan.

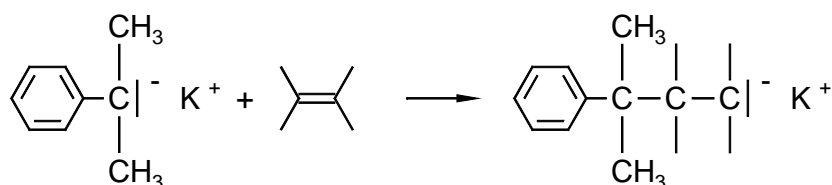
Die Reaktionen in polaren Lösungsmitteln verlaufen sehr schnell (Halbwertszeit im Bereich von Sekunden) und werden bei tiefen Temperaturen (bis -100°C) ausgeführt. Kohlenwasserstoffe erfordern höhere Temperaturen (bis 60°C), um akzeptable Reaktionszeiten zu erreichen (Halbwertszeiten im Minutenbereich).

1.2.1. Initiierung

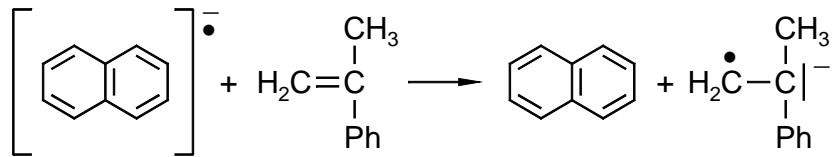
Als Initiatoren für die anionische Polymerisation sind sowohl Brönstedt- als auch Lewis-Basen geeignet. Diese müssen umso "stärker" sein, je weniger das elektrophile Zentrum (bei Vinylmonomeren z.B. die Doppelbindung) aktiviert ist bzw. die negative Ladung stabilisiert werden kann. So läßt sich die anionische Polymerisation von Vinylidencyanid mit Wasser initiieren (Wundschnellverschluß, „Sprühpflaster“).

Gebräuchliche Initiatoren sind Alkalimetalle, Alkylverbindungen der Alkalimetalle (z.B. Cumylkalium, Benzylnatrium, Butyllithium) und Alkalimetallnaphthalide (z.B. Naphthylnatrium).

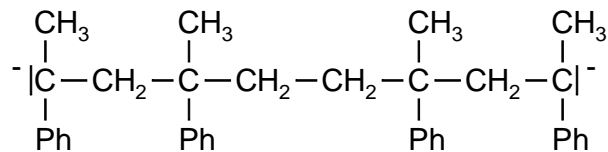
Alkylverbindungen der Alkalimetalle starten die Kette durch direkte Addition an das Monomere:



Bei Alkalimetallnaphthaliden ist die Initiierung hingegen komplexer. Hier erfolgt zuerst eine Elektronenübertragung auf die Doppelbindung:



Das entstehende Radikalanion kann nun mit einem anderen Radikalanion dimerisieren oder ein weiteres Monomeres radikalisch oder anionisch addieren. Mit *tert*-Methylstyrol erfolgen ein ionischer Wachstums- und ein Kombinationsschritt, so daß man das tetramere Dianion erhält:



Dieses kann als bifunktionseller Initiator auf beiden Seiten Monomeres addieren.

Ein wichtiges Merkmal der ionischen Polymerisation ist dabei, daß die Initiierung eine mit dem Wachstumsschritt vergleichbare Reaktion mit niedriger Aktivierungsenergie darstellt und deshalb ähnlich schnell abläuft. Als Konsequenz ergibt sich, daß es möglich ist, durch Wahl eines geeigneten Initiatorsystems alle Ketten momentan und gleichzeitig zu starten.

1.2.2. Wachstum

Die Kinetik der anionischen Polymerisation ist im allgemeinen komplex wegen der starken Beeinflussung durch Lösungsmittel und Gegenionen und der Dissoziationsgleichgewichte der Ionenpaare. Sie ist aber auch dadurch ausgezeichnet, daß es Systeme gibt, die ideales oder nahezu ideales Verhalten zeigen. Das bedeutet im einzelnen:

- Alle Ketten beginnen gleichzeitig zu wachsen (schneller Start).
- Das Wachstum erfolgt nur über eine Spezies (oder es erfolgt ein schneller Wechsel verschiedener Spezies).
- Es erfolgen kein Abbruch (lebendes System) und keine Übertragung.

Solche Reaktionen nennt man auch stöchiometrische Polymerisationen, weil sich der Polymerisationsgrad n direkt aus dem Verhältnis der Konzentration des umgesetzten Monomeren ($M_0 - M_t$) zu der Konzentration der aktiven Zentren $[P] = [I]$ ergibt.

$$n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]}$$

mit $[M]_0$ = Monomerkonzentration zur Zeit 0

$[M]_t$ = Monomerkonzentration zur Zeit t

$[I]$ = Initiatorkonzentration

Für polyfunktionelle Initiatoren der Funktionalität k muß die Gleichung um den Faktor k erweitert werden:

$$n = k \cdot \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]}$$

Die aus dieser Kinetik resultierende Molmassenverteilung (Poisson-Verteilung) ist sehr eng.

Die Uneinheitlichkeit U ist für hohe Polymerisationsgrade gegeben durch:

$$U = \frac{1}{n} \quad \text{mit} \quad U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

M_w = Gewichtsmittel der Molmassenverteilung

M_n = Zahlenmittel der Molmassenverteilung

(Siehe auch Versuch GPC!)

Die einzelnen Moleküle sind also praktisch gleich groß; das Polymere verhält sich wie eine molekular einheitliche, monodisperse Substanz.

1.2.3. Abbruch

Da die aktiven Spezies in der Regel stark basischen Charakter besitzen, lassen sie sich schon mit relativ schwachen Säuren abbrechen. Gebräuchlich sind z.B. Methanol, Wasser und Essigsäure.

Benutzt man bi- oder polyfunktionelle Abbruchreagentien (Phosgen, Bischlormethylbenzol, Essigsäureethylester), so kann man die Polymeren koppeln. Die einzelnen Ketten lassen sich auch gezielt funktionalisieren, indem man die carbanionischen Enden z.B. mit CO₂ umsetzt (### polymere Carbonsäure). Die hohe Reaktivität der aktiven Enden auch gegenüber Sauerstoff erfordert besondere experimentelle Techniken zum Ausschluß elektrophiler Reagentien. Eine geeignete Methode dafür ist die Polymerisation in Vollglasapparaturen. Es werden dabei extreme Anforderungen an die Reinheit von Monomeren und Lösungsmitteln gestellt.

1.2.4. Die Polymerisation von Styrol mit sec-Butyllithium in Toluol

Wie schon erwähnt, verlaufen anionische Polymerisationen in polaren Lösungsmitteln sehr schnell. Um einen momentanen Start aller Ketten zu erreichen, müssen deshalb Initiator und Monomeres in Bruchteilen von Sekunden durchmischt werden, da sonst die Molmassenverteilung nicht nur die Wachstumskinetik widerspiegelt, sondern durch Mischeffekte verbreitert wird.

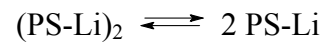
Experimentell einfacher durchzuführen sind Polymerisationen in unpolaren Lösungsmitteln, da sie wesentlich langsamer verlaufen. Da das Wachstum hier aber nicht über freie Ionen, bzw. Ionenpaare verläuft, sollen die Verhältnisse in dem verwendeten System kurz erläutert werden.

Lithiumalkyle sind in unpolaren Lösungsmitteln stark assoziiert. Man nimmt an, daß nur die monomere Verbindung als Initiator wirksam ist. Für sec-Butyllithium geht deshalb das folgende Dissoziationsgleichgewicht in die Startkinetik mit ein:



Der Startschritt ist in aromatischen Lösungsmitteln mit sec-Butyllithium relativ (zur Wachstumsgeschwindigkeit) schnell, so daß noch enge Verteilungen erhalten werden können.

Auch die wachsende Spezies (Polystyryllithium) ist assoziiert (zweifach) und muß vor der Monomeraddition dissoziieren.



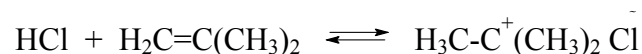
Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung ist stark polarisiert, so daß der Mechanismus vermutlich keine Insertion darstellt; das UV-Spektrum des Polystyryllithium in unpolaren Solventien ist dem in polaren, auch mit anderen Kationen, sehr ähnlich.

1.3. Kationische Polymerisation

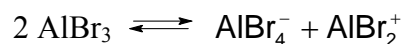
Im Verhältnis zur anionischen Polymerisation ist die kationische weit weniger untersucht. Es gibt hier praktisch kein System, das ein ideales Verhalten zeigt. Neben- und Übertragungsreaktionen sind viel häufiger und lassen sich in der Regel nicht umgehen. Als Folge erhält man breite, multimodale Verteilungen; kinetische Schemata lassen sich nur schwer aufstellen.

Als Lösungsmittel eignen sich chlorierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol), Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffe selbst.

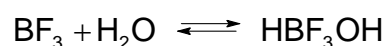
Die Zahl der möglichen Initiatoren ist groß. Sie lassen sich in Brönsted- und Lewissäuren einteilen. Bei ersteren (z.B. HCl, H₂SO₄, HClO₄) erfolgt der Start durch Addition eines Protons an ein nucleophiles Zentrum:



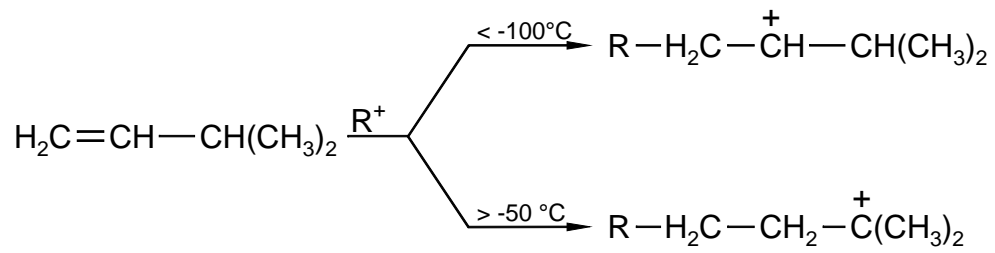
Letztere (z.B. AlBr₃, SnCl₄, BF₃) können prinzipiell auf verschiedene Weise reagieren. Zum Beispiel entsteht aus AlBr₃ in einer Autodissoziation AlBr₂⁺, das direkt die Polymerisation auslösen kann:



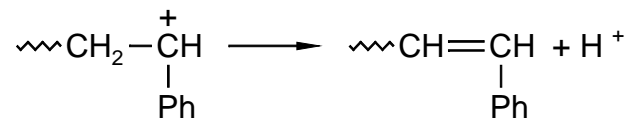
Die meisten Lewissäuren benötigen aber einen sogenannten Cokatalysator (i.e. eine Protonsäure, meist H₂O), der in Spuren praktisch immer vorhanden ist. Aus beiden entsteht eine Brönstedsäure, so daß der eigentliche Initiator wiederum H⁺ ist:



Da das Wachstum bei Vinylmonomeren über Carbeniumionen erfolgt, können Umlagerungen auftreten; die entstehenden Polymere haben dann eine andere Struktur als erwartet:

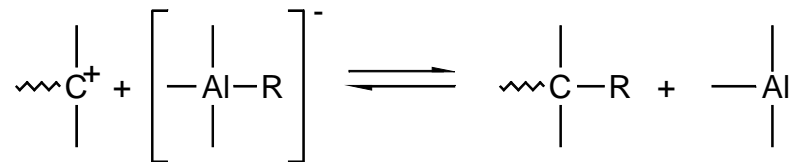


Eine wichtige Nebenreaktion ist die Übertragung von Protonen:



Das entstehende Proton kann eine neue Kette starten. Die kinetische Kettenlänge bleibt dabei erhalten, der Polymerisationsgrad wird jedoch erniedrigt.

Es gibt außerdem eine Vielzahl echter Abbruchreaktionen mit dem Initiator, Monomeren oder Polymeren, z.B.:



2. Versuch

2.1. Anionische Polymerisation von Styrol

Styrol wird unter Schutzgas in einer 2%-igen Lösung in Toluol bei 50 °C mit sec-Butyllithium als Initiator polymerisiert. Nach vollständigem Umsatz wird ein Zehntel der Lösung als Probe entnommen und erneut Monomeres (doppelte Menge wie am Anfang) zugesetzt. Wenn auch dieses umgesetzt ist, wird mit Methanol abgebrochen. Die Polymere werden durch Fällern in Methanol isoliert und getrocknet.

Chemikalien: Toluol abs. (über Kalium dest.)
sec-Butyllithium (Lösung in Cyclohexan)
Styrol abs. (frisch destilliert)
Methanol tech. zum Fällern

Geräte: Eine Geräteliste liegt aus.

2.1.1. Durchführung

Achtung:

- Bei allen Operationen auf peinlichen Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit achten!
- Hähne und Schliffe sparsam fetten. Es soll kein Schliffett in die Polymerlösung gelangen!
- Vorsicht bei allen Schutzgasoperationen! Es dürfen niemals Vakuum- und Stickstoffhahn gleichzeitig geöffnet sein! Bestehen Zweifel, Assistent rufen.

Ein 250ml-Dreihalskolben mit Stopfen, 29mm-Septum, Schliffolive und einem glasummantelten Magneten als Rührfisch wird mittels einer Ölpumpe über den Verteilerrechen 10 min evakuiert und dabei mit dem Heißluftgebläse erhitzt (Vorsicht mit dem Septum). Anschließend wird mit Stickstoff begast (Schliffe mit Metall-Schliffklammern sichern!) und die Prozedur wiederholt.

Nach dem Abkühlen wird mit Stickstoff begast und das Reaktionsgefäß im Stickstoffgegenstrom an die Umlaufdestille gehängt. Hier wird erneut evakuiert und nach 5 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend wird das Toluol (100ml) abgenommen. Im Stickstoffgegenstrom wird das Reaktionsgefäß von der Destille wieder abgehängt und die freie Öffnung mit einem Stopfen verschlossen (gut sichern!).

Der Kolben wird im Wasserbad (heizbarer Magnetprüher, Kontaktthermometer) auf 50°C thermostatiert.

Mittels einer 2ml-Spritze (Achtung: vorher gründlich mit Stickstoff spülen) werden unter Schutzgas zuerst 2 ml Styrol und anschließend mit einer 1ml-Spritze 0,3 ml Initiatorlösung zugegeben (Beobachtung?).

Nach 40 min werden 10 ml der Reaktionslösung mittels einer Spritze mit langer Kanüle entnommen und in ca. 60 ml kaltem Methanol gefällt. Nach 15 min Rühren wird das Polymer abgenutscht und gut trockengesaugt.

Man gibt noch einmal 4 ml Styrol zu dem Polymerisationsansatz (Beobachtung?). Nach weiteren 60 min Reaktionszeit wird die Polymerisation mit Methanol (wieviel?) abgebrochen. Das Produkt wird durch langsames Eingießen in 600 ml Methanol gefällt und abgesaugt.

Beide Proben werden in Präparatgläser abgefüllt (Tara nicht vergessen!) und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

2.1.2. Auswertung

Durch Auswiegen der getrockneten Polymeren wird der tatsächliche Umsatz festgestellt (Genauigkeit der Reagenzienmengen und der Auswaage bedenken!). Mittels GPC werden die Molmassen der beiden Fraktionen und deren Verteilung bestimmt (s. auch den Versuch GPC!).

Aus der Molmasse der 1. Probe kann durch Vergleich mit der erwarteten Molmasse die tatsächliche Initiatorkonzentration und damit die Initiatorausbeute berechnet werden. Mittels

des abgebrochenen Initiatoranteils soll die Gesamtkonzentration an Verunreinigungen berechnet werden (in mol/l), die zum Initiatorabbruch führte.

Berücksichtigt man die polymerisationsaktive Butyllithiumkonzentration (Probenentnahme beachten!), läßt sich für die 2. Probe eine theoretische Molmasse berechnen. Wieder durch Vergleich mit der experimentell gefundenen, kann der Anteil der Polystyryllithiumenden abgeschätzt werden, die nach der Probennahme und Styrolzugabe noch "lebten", also weiteres Monomeres addierten. Nimmt man an, daß die Differenz nur durch Verunreinigungen im Styrol abgebrochen wurde (Verunreinigungen im Toluol sollten mittlerweile abgeagiert haben), läßt sich eine Konzentration an Verunreinigungen im Styrol berechnen (in mol/l).

Die Ausbeute des polymeren Initiators für die 2. Styrolmenge läßt sich auch aus dem Anteil des Polymeren mit der kleinen Molmasse in der 2. Probe bestimmen. (Bedenken, daß die 2. Styrolmenge doppelt so groß wie die 1. war! Ergebnis mit anderen Werten vergleichen!).

Die Ergebnisse sollen tabellarisch zusammengefaßt und diskutiert werden.

2.2. Kationische Polymerisation von Styrol

Styrol wird in Substanz mit Zinntetrachlorid als Initiator kationisch polymerisiert.

Chemikalien: Zinntetrachlorid
Styrol entstab.

2.2.1. Durchführung

In einem Reagenzglas werden zu etwa 5 ml Styrol ein paar Tropfen Zinntetrachlorid getropft und gut umgeschüttelt (Reagenzglashalter). Bei zu starker Erwärmung wird unter fließendem Wasser gekühlt. Beobachtung?

3. Fragen zur ionischen Polymerisation

Die folgenden Fragen sollen im Protokoll beantwortet werden:

1. Mit welcher Initiatorkonzentration arbeiten Sie, wenn die Initiatorlösung 1,3 molar ist?
2. Wie hoch sind die Molmassen, die Sie erwarten?
3. Wie kann man die Molmasse aus der Masse des eingesetzten Monomeren und der Molzahl des Initiators berechnen?
4. Wieviel ml Methanol brauchen sie theoretisch zum Abbrechen?
5. Warum wurde Toluol als Solvens gewählt? (Auswahl: Benzol, Toluol, Heptan, THF)
6. Formulieren Sie Start, Wachstum und Abbruch der Polymerisation von Styrol mit sec-Butyllithium.
7. Welche Nebenreaktionen der Styrylionen sind in dem verwendeten System denkbar?
8. Wie geht die Assoziation der lebenden Enden in die Wachstumskinetik ein?
9. Warum wurde beim zweiten Mal eine Reaktionszeit von 60 min gewählt? (Welche Größe könnte sich ändern?)

Koordinative Polymerisation

Aufgabenstellung

Isotaktisches Polystyrol soll mit dem heterogenen Ziegler-Katalysator $\text{TiCl}_4/(\text{i-Bu})_3\text{Al}$ in Heptan als Lösungsmittel hergestellt werden.

Literatur

- 1) H.G.Elias: Makromoleküle; Bd. 1, 5.Aufl., Hüthig & Wepf Verlag Basel 1990
- 2) B.Vollmert: Grundriß der Makromolekularen Chemie, Bd.1, E.Vollmert-Verlag Karlsruhe 1988
- 3) P.Pino, R.Mülhaupt, Angew. Chem. **92**, 869 (1980)
- 4) Comprehensive Polymer Science, Vol.4, Part II, 1.Aufl., Pergamon Press GmbH 1989
- 5) G.Henrici-Olive: Polymerisation : Katalyse, Kinetik, Mechanismen, 1.Aufl., Verlag Chemie 1976

Inhalt

1. Grundlagen zur koordinativen Polymerisation
 - 1.1. Ziegler-Natta Katalysatoren
 - 1.2. Mechanismen
 - 1.3. Industriell hergestellte Polymere
2. Versuchsbeschreibung
 - 2.1. Chemikalien und Geräte
 - 2.2. Versuchsdurchführung
3. Fragen zur koordinativen Polymerisation

1. Grundlagen zur koordinativen Polymerisation

1.1. Ziegler-Natta Katalysatoren

In den letzten Jahren haben komplexe Katalysatoren große technische Bedeutung erlangt, besonders für die Polymerisation von Ethylen bei niederen Drücken, sowie zur Herstellung von Polypropylen. Weiter bot sich in der Darstellung von stereoregulierten Polymeren ein breites Anwendungsgebiet. Die technisch wichtigsten Katalysatoren in diesem Bereich sind die sog. Ziegler-Katalysatoren (auch Ziegler-Natta-Katalysatoren). Als solche bezeichnet man Systeme, die aus einer Kombination von Verbindungen von Metallen der IV.- VIII. Nebengruppe des Periodensystems mit z.B. Hydriden, Alkyl- oder Arylverbindungen der Elemente der Hauptgruppen I-III bestehen. Ein typischer Ziegler-Katalysator entsteht z.B. bei der Reaktion von TiCl_4 mit Et_3Al . Bei diesem System handelt es sich um einen heterogenen Katalysator; er fällt als feine Suspension in einem org. Lösungsmittel (z.B. Heptan) an. Nachdem in der Anfangsphase der Untersuchungen gerade diese Heterogenität für die katalytische Aktivität ("katalytische Oberflächen") verantwortlich gemacht wurde, wurden jedoch in der Folgezeit auch lösliche (homogene) Systeme gefunden, die annähernd gleich wirksam waren. So entsteht z.B. aus der Kombination von Bis(cyclopentadienyl) - titandichlorid (Cp_2TiCl_2) und Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) ein homogener Ziegler-Katalysator.

Einige weitere wichtige Katalysatorsysteme:

$\text{Et}_2\text{AlCl/TiCl}_3$	heterogen
$\text{Et}_2\text{AlCl/VCl}_4/\text{Anisol}$	homogen
$\text{Et}_2\text{AlCl/V}(\text{acac})_3$	homogen
$\text{Et}_2\text{AlCl/Cr}(\text{acac})_3$	homogen
$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Alumoxan}$	homogen

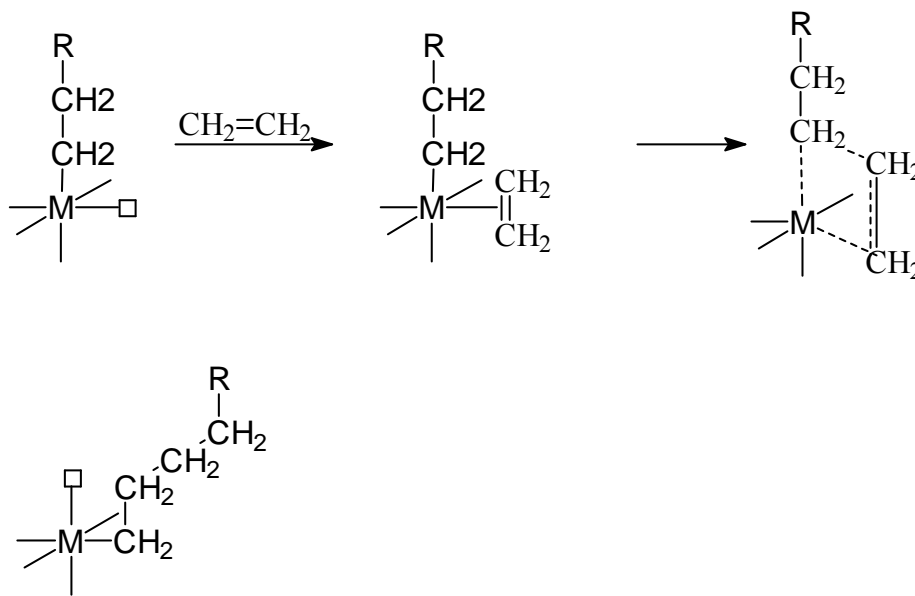
Neben den Ziegler-Katalysatoren sind die sog. "Phillips-Katalysatoren" ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) von technischer Wichtigkeit, insbesondere für die Polymerisation von Ethylen.

1.2. Mechanismen

Die Polyreaktion erfolgt an der Übergangsmetall-Kohlenstoff Bindung. Die Natur der aktiven Spezies und der Reaktionsmechanismus konnten jedoch bisher noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Der Wachstumschritt kann nun entweder über einen mono- oder bimetalischen Mechanismus erfolgen:

Monometallischer Mechanismus

Beim sogenannten monometallischen Mechanismus (Abb.1) wird angenommen, daß sich das Olefin mit seiner π -Bindung einer unbesetzten Ligandenstelle des Übergangsmetalls nähert, koordiniert wird, und dann über einen 4-Ring enthaltenden Übergangszustand in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben wird.



□ = unbesetzte Ligandenstelle

Abb.1: Monometallischer Mechanismus

Das Hauptgruppenmetall ist nicht an der Wachstumsreaktion beteiligt, es dient nur zur vorherigen Alkylierung des Übergangsmetalls (→ "monometallisch").

Mit diesem Reaktionsschema lassen sich auch Abbruch- und Übertragungsreaktionen erklären:

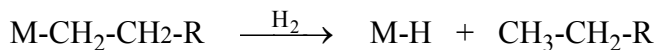
Abbruch durch β -H-Eliminierung



Übertragung auf das Monomere:



Molekulargewichtsregelung durch H_2 :



Bimetallischer Mechanismus

Beim bimetalischen Mechanismus (Abb.2) sind beide Metallatome an der Verknüpfungsreaktion beteiligt. Das π -Elektronensystem des Olefins tritt zunächst mit den Orbitalen des Übergangsmetalls in Beziehung. Dabei entsteht eine Elektronenmangelverbindung. Die freie Drehbarkeit der nur teilweise aufgelösten C-C-Doppelverbindung bleibt aufgehoben. Ebenso besteht um die Metall-Kohlenstoff Bindung keine freie Drehbarkeit, so daß bei den weiteren Reaktionsstufen der Substituent R in seiner räumlichen Stellung festgelegt bleibt. Die freien Restvalenzen sättigen sich durch Ringbildung ab. Die Elektronenüberlappung von C(1) und C(3) geht in eine σ -Bindung über. Zugleich wird die

Al- -C(3)-Bindung gelöst, und der Ausgangskomplex kann sich mit verlängerter Polymerkette wieder ausbilden.

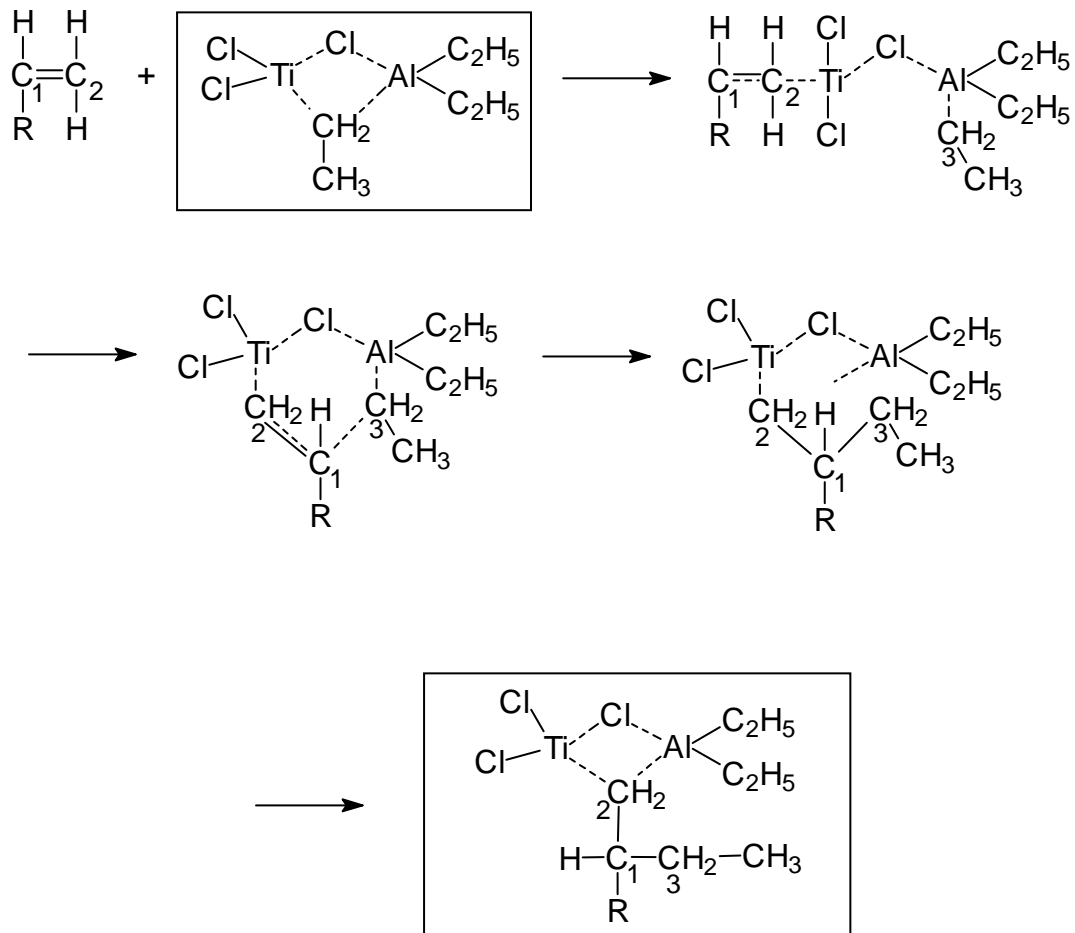


Abb.2: Bimetallischer Mechanismus

Die allgemeinen Prinzipien eines solchen mechanistischen Modells lassen sich sowohl auf die homogene als auch auf die heterogene Katalyse anwenden. Anerkannt ist die Tatsache, daß im Falle der heterogenen Katalyse die katalytisch aktiven Stellen an der Kristall-oberfläche des heterogenen Kontaktes aus ursprünglich im Kristall vorhandenen Störstellen aufgebaut werden.

Wird als Monomeres statt Ethylen ein α -Olefin, z.B. Propen, oder Styrol eingesetzt, so besteht die Möglichkeit der Bildung verschiedener stereoregulierter Polymerketten (Abb.3). Man unterscheidet zwischen isotaktischen und syndiotaktischen Ketten. Nicht stereoreguläre Ketten nennt man ataktisch. Als isotaktisch werden Ketten bezeichnet, bei denen die Seitengruppen tragenden Kohlenstoffatome alle die gleiche absolute Konfiguration haben (RRRR oder SSSS), während in syndiotaktischen Ketten die Konfiguration alternierend entlang der Kette ist (RSRS usw.). Mittels der in der Polymerchemie üblichen Zick-Zack-(auch Natta-) Projektion lassen sich diese regulären und die nicht reguläre (R und S in statistischer Verteilung) ataktische Form darstellen:

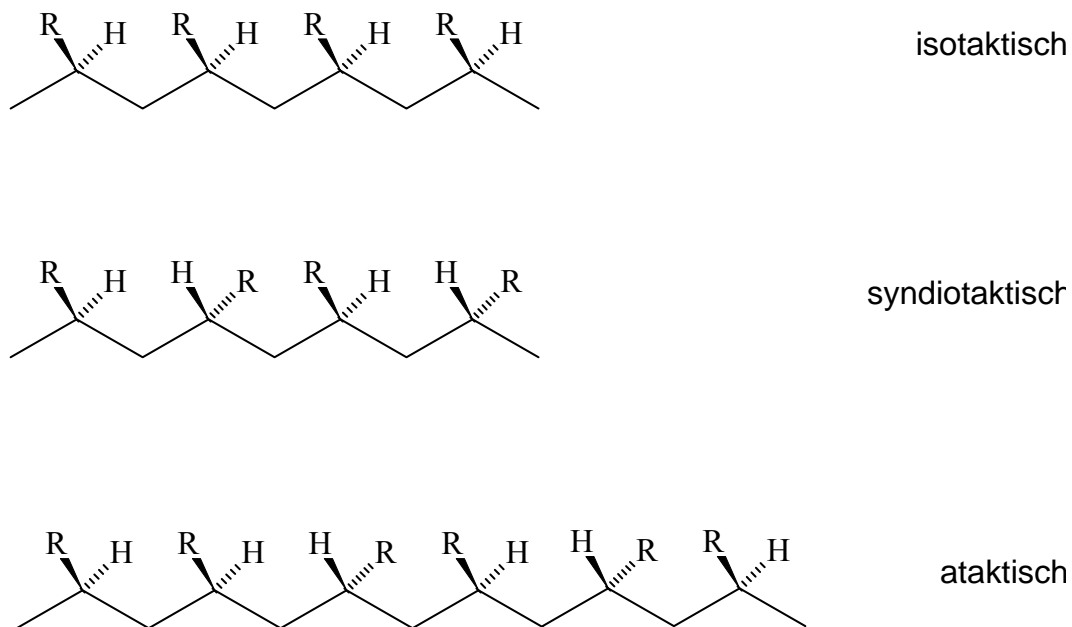


Abb.3: Ziegler-Natta-Projektion

Die Stereoregularität von Polymeren hat einen sehr starken Einfluß auf ihre physikalischen Eigenschaften:

Ataktische Polymere sind im allgemeinen amorph. Ihre Glastemperaturen liegen relativ niedrig und erstrecken sich als Einfrierbereiche über mehrere Grade. Im Vergleich dazu lassen sich iso- und syndiotaktische Polymere im allgemeinen gut kristallisieren. Ihre Schmelzpunkte T_m sind gut definiert und liegen hoch, ebenso ist ihre Löslichkeit aufgrund der hohen Kristallinität stark herabgesetzt. In den IR- und NMR-Spektren lassen sich die

verschiedenen Formen gut charakterisieren. Die folgende Tabelle faßt einige Eigenschaften vergleichend zusammen (G.Natta, 1959):

Tab. 1 Vergleich der Eigenschaften von ataktischen und stereoregulierten Polymerisaten

Produkt	fester Zustand	T _m [°C]	T _g [°C]	Dichte [g/cm ³]	Löslichkeit in*	
					Ether	Toluol
Polypropylen						
ataktisch	Amorph		- 20	0.85	l	ll
isotaktisch	Kristallin	158 – 160	- 10	0.93	sl	l
Polybutylen						
ataktisch	Amorph		- 24	0.87	l	ll
isotaktisch	Kristallin	126 – 128		0.91	sl	l
Polystyrol						
ataktisch	Amorph		70 - 100	1.04	l	ll
isotaktisch	Kristallin	230 – 231		1.08	sl	l

* l: löslich

sl: schwer löslich

ll: leicht löslich

1.3. Industriell hergestellte Polymere

Industriell wichtige Polymere, die mittels koordinativer Polymerisation hergestellt werden:

HDPE, High density polyethylene (= Niederdruckpolyethylen)

Hostalen (Hoechst), *Marlex* (Phillips)

Gefäße, Tüten, Folien, Geschirr, Wegwerfartikel, Kabelummantelungen, Isolatoren, Hüftgelenke.

it-PP (isotaktisches Polypropylen)

Hostalen PP (Hoechst), *Novolen* (BASF)

temperaturbeständige Behälter, Gefäße, Automobilindustrie, Polster

it-Poly-1-buten

reißfeste Filme, Rohre

Poly-4-methyl-1-penten

TPX (Mitsui)

Elektro- und Lichtindustrie, temperaturbeständig (mp 240 °C)

medizinische Anwendungen

trans-1.4-Polyisopren

Golfbälle, medizinische Anwendungen wie Fußeinlagen

cis-1.4-Polyisopren und -butadien

Gummi- und Reifenindustrie

2. Versuchsbeschreibung

2.1. Chemikalien und Geräte

Chemikalien: Heptan abs.
Triisobutylaluminium (25%ige Lösung in Hexan)
Titanetetrachlorid
Styrol (frisch destilliert)
Isopropanol
methanolische HCl (ca. 10%)
Methanol
Methylethylketon
Toluol

Geräte:

Gastrocknungsanlage
Gasverteilerrechen mit Quecksilberüberdruckventil
500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitung, KPG-Rührer (Vakuümührverschluß),
Tropftrichter mit Druckausgleich und Dreiwegehahn, Innenthermometer, Ölbad mit
Kontaktthermometer, Heizplatte und Relais, Extraktionskolben mit Rückflußkühler und
Heizpilz, Heißluftgebläse, Vakuümexsikkator (heizbar), Vakuümpumpe, N₂-Flasche mit
Druckminderer

2.2. Durchführung

Die Apparatur wird evakuiert (Vakuümpumpe), leicht ausgeheizt (Heißluftgebläse) und mit N₂ gefüllt. Nach dem Abkühlen der Apparatur werden aus dem Tropftrichter 50 ml absolutes Heptan in den Kolben gegeben. Unter Stickstoffgegenstrom werden mit einer Spritze 1.0 ml TiCl₄ zugesetzt. 25 ml der Lösung des Aluminiumalkyls läßt man über den Tropftrichter in einem Zeitraum von ca. 20 min langsam zutropfen. Da die Reaktion der beiden Katalysatorkomponenten anfangs stark exotherm verläuft, ist möglicherweise Außenkühlung notwendig. Nach etwa 10 min "Alterungszeit" des Katalysators werden 25 ml Styrol auf

einmal zugegeben und dann auf 75° C (Innenthermometer) aufgeheizt. Nach 3-4 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Polymerisation durch Zutropfen von 20 ml Isopropanol und anschließend 100 ml methanolischer HCl abgebrochen (gute Durchmischung durch starkes Rühren). Das Polymerisat wird abgesaugt und mit Methanol gründlich gewaschen.

Das Rohprodukt wird am Rückfluß mit 80 ml Methylethylketon aufgeköcht, dann portionsweise 30 ml Toluol zugesetzt und 5 h extrahiert. Der Rückstand wird zunächst dekantiert und dann mit einer groben Fritte abgesaugt. Nach Waschen mit Methylethylketon wird das Polymerisat bei 60° C im Vakuumexsikkator getrocknet.

Zu bestimmen sind Ausbeute an isotaktischem Polystyrol und Schmelzbereich.

3. Fragen zur koordinativen Polymerisation

1. Wozu dient die Extraktion mit Methylethylketon und Toluol?
2. Wie hoch sind die molaren Konzentrationen der Katalysatorkomponenten im Reaktionsansatz? Berechnen Sie das Verhältnis Ti/Styrol !
3. Wie unterscheiden sich die Fischer-Projektion und die Natta-(Zick-Zack-)Projektion?
4. Wie unterscheiden sich Nieder- und Hochdruckpolyethylen? Physikalisch? Chemisch?
5. Was versteht man unter einem Ziegler-Katalysator der 3. Generation?
6. Warum kann man Vinylether nicht mit $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ koordinativ polymerisieren?

Emulsionspolymerisation

Aufgabenstellung

Methylmethacrylat soll in Wasser mit dem Natriumsalz des Dodecylhydrogensulfats als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Initiator in Emulsion polymerisiert werden. Durch Probennahme und Umsatzbestimmung sollen ein Umsatz/Zeit- und ein Geschwindigkeits/Zeitdiagramm aufgestellt werden.

Literatur

- 1.) A. D. Jenkins, A. Ledwith, „Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry“
- 2.) H. G. Elias, „Makromoleküle“
- 3.) B. Vollmert, „Polymer Chemistry“
- 4.) H. Henrici-Olivé, S. Olivé, „Polymerisation“

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen
2. Versuchsbeschreibung
3. Fragen, die im Protokoll zu beantworten sind

1. Theoretische Grundlagen

Das Verfahren der Emulsionspolymerisation ist für die Herstellung verschiedener Polymerer wie Polychloropren, Polyvinylacetat, PTFE, PVC sowie von „Cold Rubber“ (Styrol/Butadien-Copolymeres) außerordentlich bedeutsam. Die technologische Entwicklung begann in den zwanziger Jahren, und nahm seither ständig an Bedeutung zu und führt heute zu einem Produktausstoß von einigen Mio. Tonnen pro Jahr.

Die Emulsionspolymerisation ist an ein System von mindestens vier Bestandteilen gebunden:

Monomeres (wasserunlöslich)

Wasser

Emulgator

Initiator (wasserlöslich, Radikalbildner)

Emulgatoren gibt es vom anionischen Typ (z.B. Fettsäureseifen, Salze von Alkylhydrogensulfaten, Salze von Alkylsulfonsäuren); seltener finden kationische quartäre Ammoniumsalze, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid) oder nicht-ionische Emulgatoren (oft hochmolekular) Verwendung. allen ist jedoch gemein, daß sie sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Molekülende besitzen. Bei hoher Verdünnung werden in Wasser normale Lösungen gebildet. Ab einer bestimmten Konzentration („kritische“ Mizell-Konzentration, KMK) lagern sich die Seifenmoleküle jedoch aus thermodynamischen Gründen zu Aggregaten („Mizellen“) zusammen. Dieser Prozeß ist mit einem starken Abfall der Oberflächenspannung des Systems verbunden. Bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation wird oberhalb dieser KMK gearbeitet.

Als Initiatoren finden hauptsächlich wasserlösliche Persalze Verwendung (z.B. Kaliumperoxodisulfat), aber auch organische Hydroperoxide (wie Cumylhydroperoxid) werden eingesetzt. Große technische Bedeutung haben sog. Redox-Initiatoren, die bei tieferen Temperaturen (0°C) Polymerisationen auslösen.

Der Ablauf der Polymerisation läßt sich in drei Phasen unterteilen: eine Phase ansteigender, eine konstanter und eine abfallender Polymerisationsgeschwindigkeit (Abb. 1). Beim

Übergang der ersten in die zweite Phase läßt sich ein starker Anstieg der Oberflächenspannung beobachten.

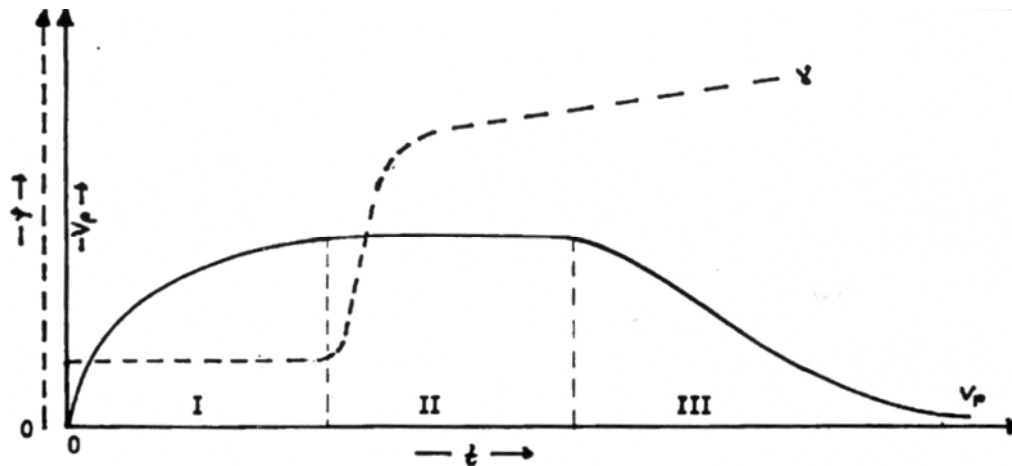
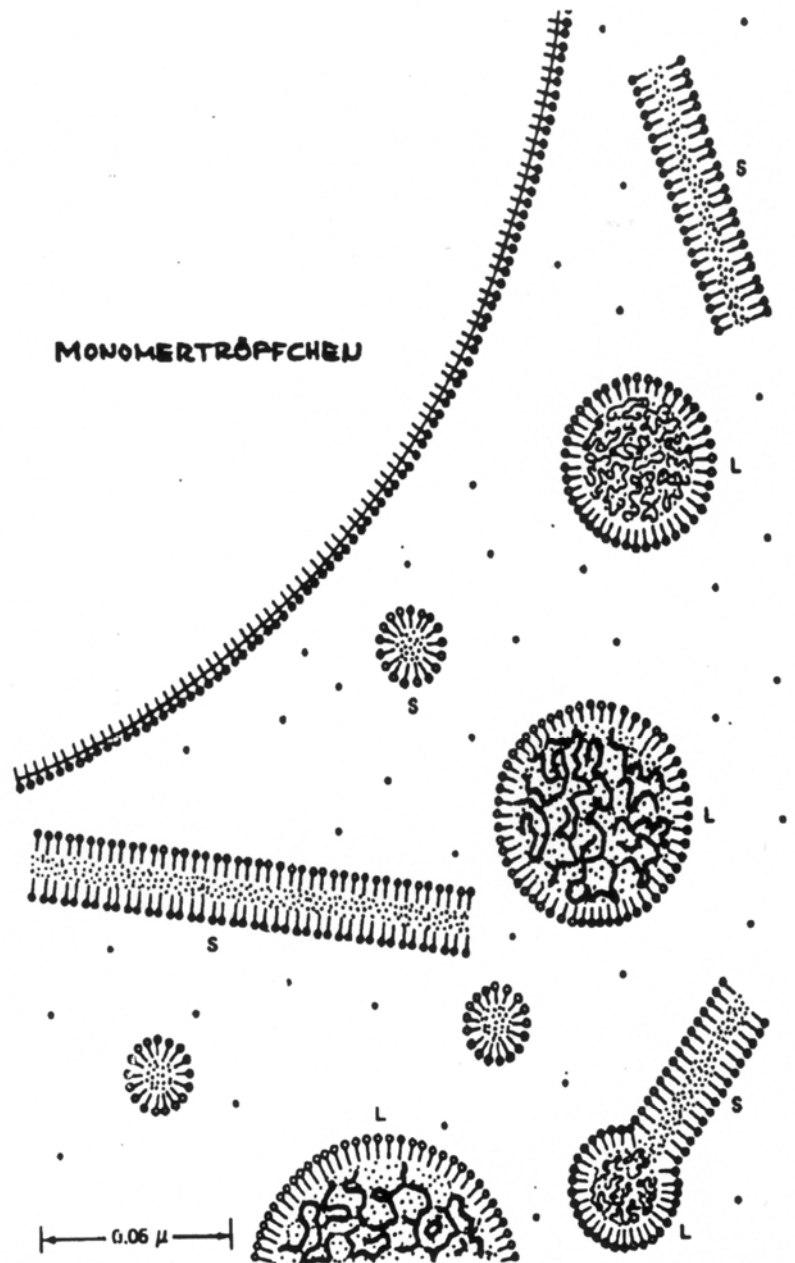


Abbildung 1: Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit (v_p) und der Oberflächenspannung (γ) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit (t).

Die ersten richtigen Interpretationen der molekularen Vorgänge stammen von Harkin sowie Smith und Ewerts (1946-1950). Trotz einiger Vorbehalte werden sie in ihren Grundzügen heute allgemein anerkannt.

Zunächst liegen in dem System „leere“ Seifenmizellen (Ausdehnung ca. 4,3 nm) sowie durch Monomere aufgequollene Mizellen vor (ca. 55 nm). Die Hauptmenge des Monomeren ist durch den Emulgator in „Monomertröpfchen“ (ca. 100 nm) stabilisiert, von wo es durch Diffusion in die Mizellen geliefert wird. Der Initiator zerfällt in der wäßrigen Phase und die Radikale haben die Möglichkeit, sowohl in die Mizellen als auch in die Monomertröpfchen zu diffundieren und eine Polymerisation zu starten. Da aber die Zahl der Monomertröpfchen (ca. 10^{10} cm³ Emulsion) deutlich geringer ist als die Zahl der Mizellen (ca. 10^{18} cm³ Emulsion), ist ein Start im Monomertröpfchen unwahrscheinlich (das Oberflächenverhältnis zwischen Monomertröpfchen und Mizellen ist ca. 1:1000!). Eine Polymerisation in der wäßrigen „Flotte“ ist durch die dort niedrige Monomerkonzentration (Wasserunlöslichkeit!) ohne Bedeutung. Durch die Polymerisation wird das Monomere in den Mizellen (ca. 100 Monomermoleküle enthaltend) verbraucht. Dieser Effekt wird aber durch aus den Monomertröpfchen nachdiffundierendes Monomeres ausgeglichen. Durch die Polymerisation werden die Mizellen immer größer und gehen in Latexteilchen über, in denen aus Gründen

der Diffusionskontrolle der Reaktion eine konstante Monomerkonzentration vorliegt. In dieser ersten Phase der Reaktion werden nun ständig neue Ketten gebildet, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt an.



- L = Latexteilchen
- S = Seifenmizelle
- $\dot{\bar{i}}$ = Monomermolekül

2: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation

Da aber die Zahl der Monomertröpfchen laufend abnimmt und in gleichem Maße die größere Zahl der (kleineren) Latexteilchen steigt, nimmt die Gesamtoberfläche des Systems zu und es können mehr Emulgatormoleküle angelagert werden. So sinkt aber die Konzentration des freien Emulgators und erreicht schließlich die KMK, was durch einen starken Anstieg der Oberflächenspannung dokumentiert wird. Von diesem Zeitpunkt ab sind keine freien Mizellen mehr vorhanden. In der nun beginnenden zweiten Phase der Polymerisation können keine neuen Latexteilchen mehr gebildet werden, die Polymerisation schreitet aber durch das aus den Monomertröpfchen stetig in die vorhandenen Latexteilchen diffundierende Monomere mit konstanter Bruttogeschwindigkeit fort (Kinetik 0. Ordnung).

Zu irgendeinem Zeitpunkt aber ist das Monomere in den Monomertröpfchen verbraucht. Dieser Zeitpunkt leitet die dritte Phase der Emulsionspolymerisation ein. Zur Polymerisation steht nur noch das Monomere in den Latexteilchen zur Verfügung, dessen Konzentration jetzt aber ständig abnimmt (Kinetik 1. Ordnung), was einen stetigen Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dennoch ist in einigen Fällen ein nochmaliger Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten (siehe auch Fragen zum Protokoll!).

Die starke industrielle Bedeutung der Emulsionspolymerisation hat ihre Gründe in folgenden Vorteilen:

- a.) Die wässrige Flotte ermöglicht eine gute Temperaturregelung der Polymerisation
- b.) Redox-Initiatoren erlauben eine Polymerisation bei relativ tiefen Temperaturen mit dennoch hoher Geschwindigkeit
- c.) Die geringe Abbruchwahrscheinlichkeit kann zu sehr hohen Polymerisationsgraden führen. Eine Regelung durch gezielten Zusatz von Kettenüberträgern ist möglich.
- d.) Restmonomere können durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden.
- e.) Der anfallende Latex kann direkt weiterverwendet werden (Anstriche, Klebstoffe, Beschichtungen).

Als nachteilig erweist sich die schwere Entfernbarkeit des Emulgators sowie ein unter Umständen hoher Verzweigungsgrad des Polymeren.

Kinetik und Mechanismus

Eine typische Eigenschaft der Emulsionspolymerisation besteht darin, daß sie stets höhere Polymerisationsgrade liefert als Substanz- und Suspensionspolymerisation unter vergleichbaren Bedingungen. Die Kinetik und der Mechanismus der Emulsionspolymerisation muß sich daher erheblich von anderen radikalischen Polymerisationsmethoden unterscheiden. Die Reaktionsgeschwindigkeit $v_{br}(L)$ in einem Latexteilchen ist gegeben durch:

$$(1) \quad v_{br}(L) = k_w [M][P^*]$$

$v_{br}(L)$: Polymerisationsgeschwindigkeit im Latexteilchen

k_w : Reaktionsgeschwindigkeitskonstant

$[M]$: Konzentration an Monomer im Latexteilchen

$[P^*]$: Konzentration an Radikalen im Latexteilchen

Die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit v_{br} des gesamten Ansatzes der Emulsionspolymerisation ergibt sich dann als Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten aller isolierten Latexpartikel. Unter Annahme einer engen Größenverteilung der Latexteilchen erhält man dann:

$$(2) \quad v_{br} = k_w [M] \frac{nN}{N_A}$$

v_{br} : Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

n : Mittlere Anzahl an freien Radikalen pro Latexteilchen

N : Anzahl an Latexteilchen pro Volumeneinheit der Emulsion

N_A : Avogadro-Konstante

Bei der Verwendung der Gleichung (2) wird zusätzlich angenommen, daß die Polymerisation nahezu ausschließlich in den Latexteilchen stattfindet, d.h. im Wasser und in den Monomertröpfchen werden keine nennenswerten Mengen an Polymer gebildet. Um v_{br} berechnen zu können, müssen die Faktoren aus Gleichung (2) in experimentell zugänglichen Größen ausgedrückt werden. Besonders schwierig gestaltet sich dies für die Faktoren N und n . Das bekannteste quantitative Modell zur Beschreibung von Kinetik und Mechanismus einer Emulsionspolymerisation stammt von Smith und Ewart. Es beschreibt besonders gut solche Systeme, für die das Harkin-Modell gilt.

Folgende Überlegungen liegen dem Modell zugrunde: Nach einer kurzen Teilchenbildungsphase (Phase I) wird in der Phase II die Bruttogeschwindigkeit konstant. Daher müssen nach Gleichung (2) nicht nur die Monomerkonzentration $[M]$ in den Latexteilchen und die Anzahl an Radikalen in den Latexteilchen pro Volumeneinheit der Emulsion konstant sein, sondern auch die Anzahl an Radikalen in den Latexteilchen. Deren Konzentration bleibt aber nach dem Stationaritätsprinzip nur dann konstant, wenn pro Zeiteinheit genau so viele Radikale gebildet werden wie verschwinden.

Folgende Annahmen werden nun gemacht: Ist ein Radikal einmal in einem Latexteilchen, soll es dieses nicht mehr verlassen können. Dringt ein zweites Radikal in das Latexteilchen ein, desaktivieren sich die beiden Radikale wegen des geringen Durchmessers der Latexteilche sofort. Ein Latexteilchen enthält daher ein oder gar kein Radikal. Daraus ergibt sich eine mittlere Anzahl an freien Radikalen pro Latexteilchen von $n=1/2$. Mit zusätzlichen Annahmen für die Anzahl an Latexteilchen N erhält man dann:

$$(3) \quad v_{br} = k_w [M] \frac{1}{2} b \left(\frac{\sigma}{\mu N_A} \right)^{\frac{2}{5}} (a_s [S])^{\frac{3}{5}}$$

b : Systemkonstante in den Grenzen 0,37-0,53

σ : Eintrittsgeschwindigkeit des Radikals in das Latexteilchen

μ : Konstante Volumenzunahme des Latexteilchens

a_s : Oberflächenbedarf eines Emulgatormoleküls

$[S]$: Emulgator Konzentration

Fasst man alle Konstanten aus Gleichung (3) zu einer Konstanten K zusammen, läßt sich vereinfacht schreiben:

$$(4) \quad v_{br} = K[M]([S])^{\frac{3}{5}}$$

An der Gleichung (4) erkennt man, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch ohne Erhöhung der Temperatur der Monomer- und der Initiatorkonzentration steigern läßt, indem man die Emulgator-Konzentration erhöht.

Der Polymerisationsgrad P_n einer Polymerisationsreaktion ist durch den Quotienten aus den Geschwindigkeiten aller Vorgänge gegeben, die die individuelle Polymerkette verlängern, und der Summe der Geschwindigkeiten aller Prozesse, die eine individuelle Polymerkette abbrechen. Zu den ersteren gehört nur die Wachstumsreaktion, zu den letzteren die Abbruchreaktion und die Übertragungsreaktionen zu Monomer, Lösungsmittel, Initiator und Regler (aber nicht zum Polymeren!).

$$(5) \quad P_n = \frac{v_{br}}{(v_A + v_{\bar{U}})}$$

v_A : Summe aller Abbruchgeschwindigkeiten

$v_{\bar{U}}$: Summe aller Übertragungsgeschwindigkeiten

Die Emulgatorkonzentration beeinflusst somit über v_{br} auch den Polymerisationsgrad. Da die Kettenradikale isoliert voneinander auf getrennten Polymerpartikeln wachsen, können sie im Gegensatz zu allen anderen radikalischen Polymerisationsverfahren nicht durch Rekombination miteinander reagieren.

Die Emulsionspolymerisation zeigt eine bis ins Detail gehende Analogie zum Norrish-Trommsdorf-Effekt. Eine Folge davon ist eine vergleichsweise höhere Polymerisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einem höheren Polymerisationsgrad.

Aufgabenstellung

Im Rahmen des Praktikumsversuchs soll Styrol in einem Emulsionspolymerisationsprozess polymerisiert werden. Als Emulgator wird Natriumdodecylsulfat, als Initiator Kaliumperoxodisulfat eingesetzt.

Während der Polymerisation werden Proben entnommen, um den Umsatz gravimetrisch zu bestimmen. Daraus sollen Umsatz/Zeit- bzw. Geschwindigkeits/Zeit-Diagramme erstellt werden. Der Verlauf der experimentellen Kurven ist zu diskutieren und mit den im Theorieteil gezeigten Diagrammen zu vergleichen.

Durchführung

Benötigte Chemikalien

Monomerlösung: 12 g Styrol

Emulgatorlösung: 1,2 g SDS in 48 g Wasser

Initiatorlösung: 200 mg KPS in 4 ml Wasser

Hydrochinon

In einem 100 ml Kolben werden die Emulgatorlösung aus 1,2 g SDS und 48 g Wasser sowie 12 g Styrol vorgelegt. Die Mischung wird auf 72 °C im Ölbad unter kräftigem Rühren erhitzt. Nach einer Temperierzeit von 15 min wird die Polymerisation durch die Zugabe der Initiatorlösung (200 mg KPS in 4 ml Wasser) gestartet ($t = 0$).

Im Laufe der nächsten 120 min werden zu den folgenden Zeitpunkten Proben genommen:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zeit [min]	2	4	6	8	10	15	20	30	45	60	90	120

Es werden je 2 ml Probe gezogen und mit ca. 2 mg Hydrochinon versetzt (Schnappdeckelgläschen verwenden). Der Umsatz wird gravimetrisch bestimmt. Dazu wird der Feststoffanteil zu dem jeweiligen Zeitpunkt durch Trocknen bestimmt.

Nr.	m_1 [g] (Gläschen leer)	m_2 [g] (Gläschen + Hydrochinon)	m_3 [g] (m_2 + Dispersion vor Trocknung)	m_4 [g] (nach Trocknung)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

3. Fragen

1. Beschreiben Sie den pH-Wert abhängigen Zerfall von $K_2S_2O_8$!
2. Was bewirkt die Anwesenheit von Sauerstoffspuren in der Emulsion? Wie kann ein nochmaliger Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit in der Endphase der Reaktion erklärt werden ? (Bedenken Sie, daß es sich um eine radikalische Polymerisation handelt!)
3. Welche Umstände verhindern eine Koagulation der Latexteilchen?
4. Wie hoch ist die durchschnittliche Radikalkonzentration in den Latexteilchen unter folgenden Voraussetzungen:
 - Die Radikale gelangen durch Diffusion in die Latexteilchen. Dieser Prozeß ist geschwindigkeitsbestimmend.
 - Befinden sich zwei Radikale in einem Latexteilchen, erfolgt praktisch sofort ein Abbruch durch Kombination.
5. Beschreiben Sie die Funktionsweise eines Redox-Initiators und nennen Sie einige Beispiele.
6. Vergleichen Sie die Emulsionspolymerisation mit der Suspensionspolymerisation! Nennen Sie weitere technisch wichtige Polymerisationsverfahren.
7. Beweisen Sie, daß der Polymer-Umsatz mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$U = \frac{m_R}{m_{Pr}} \cdot \frac{m_O}{(m_{EO} + m_{MO})} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Monomer, eingesetzt}}}$$

U: Umsatz

m_R : Gewicht des abzentrifugierten Rückstandes

m_{Pr} : Gewicht der Probe

m_{EO} : Gesamtgewicht des eingesetzten Emulgators

m_{MO} : Gesamtgewicht des eingesetzten Monomeren

m_0 : Gesamtgewicht des Reaktionsansatzes

Kautschukelastizität

Aufgabenstellung

Ein kautschukelastisches Material soll durch Zug-Dehnungs-Messungen und durch Ermittlung des Gleichgewichtsquellungsgrades charakterisiert werden. Aus dem mechanischen Verhalten und dem Quellungsverhalten soll die Anzahl der aktiven Netzwerksegmente pro Volumeneinheit ermittelt werden.

Literatur

- 1) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press 1971, Kap. 11 und 13
- 2) P.J. Flory, J.G. Jackson, C.J. Wood, "Statistical Mechanics of Chain Molecules"; Hanser Verlag, München 1989
- 3) „Rubberlike Elasticity a Molecular Primer“ J.E. Mark und B. Erman, J. Wiley & Sons, New York, 1988
- 4) A. Baumgärtner in „Physik der Polymere“, Kap. 21; 22. IFF-Ferienkurs Forschungszentrum Jülich, 1991,
- 5) L.H. Sperling, „Introduction to Physical Polymer Science“, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, New York, 1992; Kap. 9
- 6) J.P. Queslel and J.E. Mark in "Comprehensive Polymer Science", G. Allen (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, 1989, Bd. 2, Kap. 9

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen:

- 1.1. Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität
- 1.2. Das elastische Verhalten einer Einzelkette
- 1.3. Statistische Thermodynamik von Netzwerken - das affine Netzwerkmodell
- 1.4. Quellung von Netzwerken

2. Versuchsdurchführung und Aufgaben

3. Fragen

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität

Kautschukelastische Materialien können bis zu mehreren hundert Prozent gedehnt werden, ohne daß sich Risse bilden. Nach Entfernung der Belastung kehren sie sehr rasch wieder in den Ausgangszustand zurück, d.h. der Dehnvorgang ist vollständig reversibel. Im Gegensatz dazu kann beispielsweise ein Stahldraht nur um ungefähr 0,1% gedehnt werden. Oberhalb dieser Grenze wird die Deformation irreversibel und kurz darauf bricht die Probe.

Die hohe Dehnbarkeit von kautschukelastischen Materialien ist eine Folge der leichten Drehbarkeit um C-C Einfachbindungen des Kettenrückgrats. Durch Rotation um diese Bindungen können die Polymerketten eine große Anzahl von Konformationen einnehmen, die infolge thermischer Bewegung rasch ineinander übergehen. Gegenüber statistischen Konformationen im spannungsfreien Zustand werden bei Wirkung von Kräften an den Kettenenden gestrecktere Konformationen mit einem vergrößerten mittleren Kettenendenabstand bevorzugt. Durch die nur geringen erforderlichen Energien für diese Änderung der Anordnung und räumliche Ausdehnung der Ketten als Reaktion auf eine einwirkende Kraft können kautschukelastische Materialien schon bei sehr geringen Spannungen ihre Dimension stark verändern.

Um die Kettenenden eines Makromoleküls in einem konstanten Abstand r festzuhalten, ist im zeitlichen Mittel eine Zugkraft f erforderlich. Die äußere Zugkraft f muß die fluktuierenden Rückstellkräfte kompensieren, die infolge thermischer Bewegung der Kettenkomponenten und durch Zusammenstöße mit benachbarten Molekülen entstehen und den Gleichgewichtszustand des statistischen Knäuels wieder herzustellen trachten. Thermodynamisch formuliert, ist die Arbeit dW , die bei einer isotherm durchgeführten Dehnung dr gegen die inneren Kräfte geleistet werden muß, der Änderung der freien Energie dF proportional:

$$dW = f \cdot dr = dF = dU - TdS \quad (1.1)$$

Elastomere sind charakterisiert durch das Fehlen starker sekundärer Valenzkräfte und einem Minimum an geometrischer Behinderung der Drehung um die einzelnen Bindungen. Da somit alle Konformationen eines flexiblen Kettenmoleküls nahezu die gleiche Energie besitzen,

kann die Änderung der inneren Energie dU gegenüber dem Entropieterm vernachlässigt werden. Als Ursache der Rückstellkraft f ist daher im wesentlichen die Entropieverminderung beim Übergang von statistischen Knäuelkonformationen zu Konformationen erhöhter Orientierung anzusehen (im Extremfall der ganz gestreckten Kette gibt es nur eine dazugehörige Konformation!). Man bezeichnet daher die Elastizität eines Kautschuks als Entropieelastizität ($dS < 0$, $dU \approx 0$) im Gegensatz zur Elastizität eines sogenannten energieelastischen Körpers ($dU > 0$, $dS \approx 0$), bei dem die Rückstellkraft auf eine Erhöhung der potentiellen Energie der Lage der Atome zurückzuführen ist.

Aus dieser Entropieelastizität ergeben sich auch die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften kautschukelastischer Materialien. Beim Erwärmen gehen in einem gedehnten Kautschuk die Polymerketten aus der gestreckten Konformation in eine Konformation mit höherem Entropiegehalt, d.h. eine stärker geknäulte Konformation über. Als Folge davon verkleinert sich der Fadenendenabstand der Subketten des Netzwerks und der Körper zieht sich beim Erwärmen zusammen.

Damit eine Substanz kautschukelastisches Verhalten zeigen kann, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) die Moleküle müssen aus langen Ketten aufgebaut sein
- 2) die Kettenmoleküle müssen viele verschiedene Konformationen einnehmen können, d.h. die Segmente, die diese Ketten bilden, müssen beweglich sein,
- 3) die einzelnen Ketten müssen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sein.

Eine hinreichende Beweglichkeit der Kettensegmente ist erst deutlich oberhalb der Glas temperatur realisiert, die naturgemäß - abhängig von der chemischen Natur der Monomerbausteine - in weiten Grenzen variieren kann. Die Bedeutung des Naturkautschuks (Poly-1,4-cis-isopren) und verwandter Polymerer besteht darin, daß seine Glas temperatur (ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) niedriger ist als die üblichen Gebrauchstemperaturen. Oberhalb ihrer Glas temperatur zeigen auch andere vernetzte Polymere (so z.B. vernetzte Polystyrole) kautschukelastisches Verhalten.

Die Vernetzung ist für das Vorliegen von kautschukelastischen Eigenschaften ebenfalls von entscheidender Bedeutung, da durch sie die Subketten des Netzwerks relativ zueinander fixiert sind und damit ein Abgleiten der Ketten voneinander wie in einem viskoelastischen Material verhindert wird. Die Vernetzung wird entweder unmittelbar bei der Polymerisation durch eine vernetzende Polymerisation oder durch einen Vulkanisationsprozeß (nachträgliche Vernetzung) bewirkt.

Um die Eigenschaften von kautschukelastischen Materialien berechnen zu können, wird im folgenden zunächst die elastische Deformierung einer Einzelkette berechnet und anschließend anhand von einem einfachen Modell der Zusammenhang zwischen den makroskopischen Kräften und ihre Auswirkungen auf die mikroskopische Struktur diskutiert.

1.2 Das elastische Verhalten einer Einzelkette:

Die Zugkraft f einer einzelnen Polymerkette ist gegeben nach:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_{T,V} \quad (2.1)$$

wobei F die freie Energie und r der Fadenendenabstand der Kette ist. Weiterhin gilt:

$$dF = dU - T \cdot dS \quad (2.2)$$

Nach dem Boltzmann-Theorem gilt ferner:

$$S = k \cdot \ln W(r, T) \quad (2.3)$$

wobei $W(r, T)$ die Wahrscheinlichkeit beschreibt, daß eine Polymerkette mit einem Fadenendenabstand r bei einer Temperatur T eine gegebene Konformation einnimmt.

Um die Entropieänderung bei der Dehnung einer Kette berechnen zu können, muß also zuerst die Wahrscheinlichkeit bekannt sein, ein Kettensegment in einem bestimmten Volumenelement des Raums zu beobachten.

Wählt man eine bestimmte Richtung im Raum und hält das eine Ende der Kette fest, kann die Wahrscheinlichkeit, daß das andere Ende in einem bestimmten Volumenelement angetroffen werden kann bei einer frei beweglichen Kette (= Kette ohne langreichweitige Wechselwirkung und ohne "ausgeschlossenes Volumen") durch eine Gaußverteilung beschrieben werden:

$$w(\vec{r}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz \quad (2.4)$$

Wenn man nur am Zahlenwert des Endenabstands r interessiert ist und nicht an seiner Richtung, gibt darüber die radiale Verteilungsfunktion $W(r)$ Auskunft, die man durch Summation über die gesamte Kugelschale erhält:

$$W(\vec{r}) dr = w(\vec{r}) 4\pi r^2 dr = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2} 4\pi r^2 dr \quad (2.5)$$

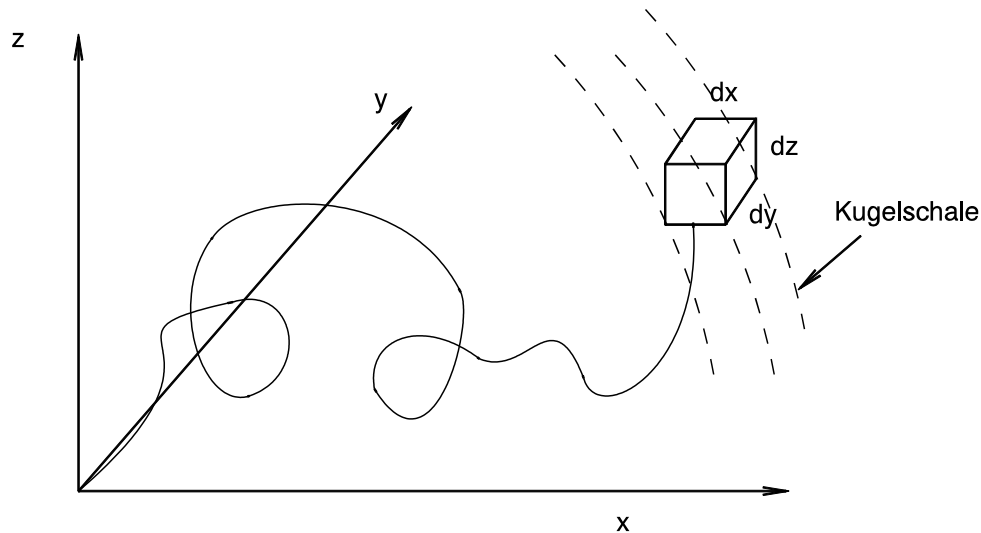


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Polymerkette mit dem Fadenendenabstand r bei der das eine Ende fixiert ist

Bestimmt man den Erwartungswert $\langle r^2 \rangle$ nach folgender Definition:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty r^2 W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr} \quad (2.6)$$

Beachtet man weiterhin die Normierungsbedingung $\int_0^\infty W(r) dr = 1$ und die Definition von $\langle r^2 \rangle = nl^2$ nach dem Irrflugmodell, so erhält man für β^2 :

$$\beta^2 = \frac{3}{2nl^2} = \frac{3}{2 \langle r^2 \rangle} \quad (2.7)$$

Dieses sehr stark vereinfachte Modell (freely jointed chain, beliebige Bindungswinkel, kein Eigenvolumen der Polymerkette) repräsentiert die Realität nicht besonders gut. Es kann verbessert werden, wenn die Bindungswinkel zwischen den einzelnen Wiederholungseinheiten (freely rotating chain) und die Behinderung der Rotation durch intramolekulare sterische Hinderung (rotating chain) berücksichtigt werden. Eine weitere, verbesserte Beschreibung der Wahrscheinlichkeitsverteilung kann mit Rotational Isomeric State (RIS) Modellen erreicht werden. Das Konzept der idealen Kette kann aber auf reale Ketten übertragen werden, falls man mit den Parameter n und l nicht die Bindungswinkel und Bindungsabstände der Wiederholungseinheiten auffaßt, sondern mit ihnen Elemente von äquivalenten frei beweglichen Ketten bezeichnet. Die effektiven Parameter dieser fiktiven frei beweglichen Ketten (Kuhn-Segmente) kann man entweder aus der bekannten Geometrie der realen Kette zu berechnen versuchen oder aus Experimenten (Viskositäts-

/Lichtstremessungen) erhalten. Dann erhält man eine äquivalente Beschreibung des kautschukelastischen Verhaltens.

In einem deformierten Netzwerk ist der Fadenendabstand r fixiert durch die Vernetzungsstellen an den jeweiligen Enden. Die Anzahl der Konformationen ist dann proportional zu der Wahrscheinlichkeit $W(x,y,z)$ in Gleichung 2.5. Man erhält somit

$$S = c - k \cdot \beta^2 \cdot r^2 \quad (2.8)$$

wobei c eine willkürliche Konstante darstellt. Um das eine Ende der Kette von einer Entfernung dr zu einem Abstand $r+dr$ auszulängen, wird eine Kraft f benötigt. Diese Kraft kann in Größe und Richtung fluktuieren, im Zeitmittel aber hat sie die Richtung \bar{r} (im folgenden entspricht sie der x -Richtung). Bei einem entropieelastischen System ist, wie oben bereits dargestellt, die Änderung der inneren Energie bei der Deformation $(dU/dr) \approx 0$, so daß man erhält:

$$f_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln W(x)}{\partial x} \right)_{T,V} = -kT \frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} - \beta^2 x^2 \right) \quad (2.9)$$

Nach Durchführung der Differentiation erhält man:

$$f_x = 2 \cdot k \cdot T \cdot \beta^2 \cdot x \quad (2.10)$$

Berücksichtigt man nun Gleichung 2.7 so gilt:

$$f_x = \frac{3kT}{nl^2} x = \frac{3kT}{\langle r^2 \rangle} x \quad (2.11)$$

Eine Kette, die mit den Enden an einem Ende fixiert ist, verhält sich also beim Einwirken von äußeren Kräften wie eine Feder vom Modul $3kT/nl^2$.

Wenn die Deformation der Ketten sehr groß wird, stellt die Gauß'sche Verteilungsfunktion keine adäquate Darstellung der Wahrscheinlichkeit $W(x,y,z)$ in Gleichung 2.3 dar. Dieses kann beispielsweise unmittelbar an der Tatsache ersehen werden, daß bei einer Gaußverteilung eine Wahrscheinlichkeit von $W(r) = 0$ nur für $r = \infty$ vorliegt. Bei einer realen Kette muß jedoch $W(r) = 0$ sein für alle r die größer sind als die Länge der vollständig gestreckten Kette. Bei größeren Dehnungen (Dehnung auf mehr als $4r$) kann das Verhalten der Ketten besser durch die inverse Langevin-Funktion L^{-1} (Langevin-Funktion: $L(x) = \coth x - 1/x$) beschrieben werden.

1.3 Statistische Thermodynamik von Netzwerken - das affine Netzwerkmodell

Eine Kette mit einem festen Fadenendenabstand r hat gemäß Gleichung 2.9 und 2.11 die freie Energie:

$$F_{el}^s = \frac{3kT}{2 \langle r^2 \rangle_0} x^2 \quad (3.1)$$

Betrachtet man die Differenz in der freien Energie ΔF_{el}^s zwischen einer Kette im deformierten (Länge r^2) und undeformierten Zustand (Länge $\langle r^2 \rangle_0$) so erhält man:

$$\Delta F_{el}^s = \frac{3kT}{2 \langle r^2 \rangle_0} (r^2 - \langle r^2 \rangle_0) \quad (3.2)$$

Summiert man nun über alle ν Ketten im Netz auf (man beachte die Definition $\langle r^2 \rangle = \sum r^2 / \nu$), so erhält man für die Differenz der freien Energie des Netzwerks vor und nach der Deformation:

$$\Delta F_{el}^{Netz} = \Delta F_{el}^s \cdot \nu = \frac{3}{2} \nu kT \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (3.3)$$

Für die weitere Berechnung der Eigenschaften des Netzwerks wird nun eine Beziehung zwischen der Kettendimension $\langle r^2 \rangle$ im deformierten und $\langle r^2 \rangle_0$ im undeformierten Zustand als Funktion der äußeren Dehnung benötigt. Nimmt man an, daß die makroskopische Deformation homogen ist, so kann man das Ausdehnungsverhältnis durch:

$$\lambda_i^{makro} = \frac{L_i}{L_{i0}} \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (3.4)$$

beschreiben. L_x, L_y, L_z (L_{x0}, L_{y0} und L_{z0}) stellen dabei die Probedimensionen im deformierten (bzw. undeformierten) Zustand in den Laborkoordinaten dar.

Die gemittelte Kettendimension eines Segmentes der Länge r_0 im undeformierten Zustand kann durch

$$\langle r^2 \rangle_0 = \langle x^2 \rangle_0 + \langle y^2 \rangle_0 + \langle z^2 \rangle_0 \quad (3.5)$$

und im deformierten Zustand durch

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (3.6)$$

beschrieben werden. Dabei wird in einer Art Momentaufnahme über alle Ketten im Netzwerk gemittelt.

$$\Delta F_{el} = \frac{3}{2} \nu kT \left(\frac{\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle_0 + \langle y^2 \rangle_0 + \langle z^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (3.7)$$

Der Zusammenhang zwischen der Kettenstruktur im gedehnten und im ungedehnten Zustand ist durch den mikroskopischen Dehnungsfaktor λ_i^{mikro} gegeben:

$$x = \lambda_x^{\text{mikro}} \cdot x_0 \quad (3.8)$$

Die einfachste Annahme für den Zusammenhang zwischen makroskopischer äußerer Verformung und Kettendimension ist, daß die Verschiebung der Netzwerkpunkte sich ähnlich verhält wie die äußere Deformation (affines Netzwerk, Kuhn 1936). Bei der affinen Deformation werden die Positionen der Vernetzungspunkte (und damit auch der Komponenten der Subketten) genauso transformiert wie die makroskopischen Elemente eines homogenen isotropen Mediums (d.h. die Vernetzungspunkte verhalten sich bei Deformation, als ob sie in ein elastisches Kontinuum gebettet sind). In diesem Falle ist $\lambda_i^{\text{makro}} = \lambda_i^{\text{mikro}}$ und kann durch λ_i beschrieben werden.

Somit ergibt sich für die gemittelte Kettendimension:

$$\langle x^2 \rangle = \lambda_x^2 \cdot \langle x^2 \rangle_0 \text{ usw.} \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung 3.7 erhält man die Energie, die zur elastischen Deformation eines affinen Netzwerks benötigt wird.

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{3}{2} \nu k T \left(\frac{\lambda_x^2 \langle x^2 \rangle_0 + \lambda_y^2 \langle y^2 \rangle_0 + \lambda_z^2 \langle z^2 \rangle_0}{\langle x^2 \rangle_0 + \langle y^2 \rangle_0 + \langle z^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (3.10)$$

Bei einem isotropen Netzwerk gilt:

$$\langle x^2 \rangle_0 = \langle y^2 \rangle_0 = \langle z^2 \rangle_0 = \langle r^2 \rangle_0 / 3 \quad (3.11)$$

Berücksichtigt man nun Gleichung 3.5 und 3.6, so erhält man:

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{3}{2} \nu k T \left(\frac{(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \frac{\langle r^2 \rangle_0}{3}}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (3.12)$$

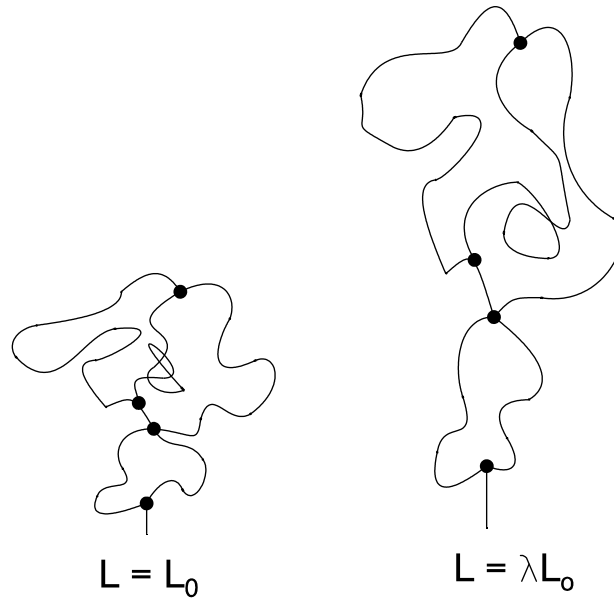


Abb. 2: Deformationsverhalten eines affinen Netzwerks

Nach Vereinfachung erhält man die Endgleichung:

$$\Delta F_{el} = \frac{v k T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (3.13)$$

Da Volumenänderungen bei der Deformation von Kautschuken im allgemeinen vernachlässigbar sind (inkompressibler Feststoff) gilt $\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$.

Betrachtet man eine uniaxiale Dehnung in x-Richtung, so gilt:

$$\lambda_x = \lambda, \lambda_y = \lambda_z = (1/\lambda)^{1/2} \quad (3.14)$$

Setzt man diese Randbedingungen in Gleichung 3.13 ein, so erhält man die freie Energie, die zur Dehnung des Netzwerks erforderlich ist.

$$\Delta F_{el} = \frac{n R T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (3.15)$$

Dabei ist anzumerken, daß nur jene Subketten, die zwischen Vernetzungsstellen verlaufen, in ihrer Konfiguration durch die äußeren Dimensionen des Netzwerks beeinflußt werden. Nur sie können - im Gegensatz zu Ketten, die Bestandteil von Schleifen sind - auch zur Entwicklung einer permanenten Rückstellkraft beitragen und daher den aktiven Teil des Netzwerks bilden.

Für die Spannung σ des kautschukelastischen Körpers als Funktion der Deformation erhält man die folgende Beziehung:

$$\sigma = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial L} \right) = \frac{nRT}{A_0 \cdot L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nRT}{V} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3.16)$$

Diese Gleichung stellt die Grundgleichung für das mechanische Verhalten von schwach vernetzten Polymeren dar. Aus Gleichung 3.16 ersieht man unmittelbar, daß die Dehnung von kautschukelastischen Körpern im Gegensatz zu dem Verhalten von isolierten Einzelketten und von energieelastischen Körpern nicht dem Hook'schen Gesetz folgt. Weiterhin zeigt die Gleichung, daß die mechanischen Eigenschaften von kautschukelastischen Polymeren unabhängig von der chemischen Struktur der Wiederholungseinheiten ist und nur vom Vernetzungsgrad des Materials abhängt. Diese Tatsache ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Da im allgemeinen nicht die Zahl der aktiven Teilketten, sondern die Vernetzungsdichte (=Molzahl der aktiven Teilketten pro Volumen) für die Berechnung der Eigenschaften des kautschukelastischen Materials interessant sind, setzt man $\nu_k = nR$ (R ist hierbei die universelle Gaskonstante) und definiert $d = n/V$. Die Zahl d beschreibt dann die Anzahl der aktiven Netzwerksegmente pro Volumeneinheit, die effektive Vernetzungsdichte.

Mit Hilfe von Gleichung 3.16 können unmittelbar weitere Größen errechnet werden. Der elastische Modulus E ist definiert durch:

$$E = L_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial L} \right)_{T, V} = L_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial L} \right) \quad (3.17)$$

Mit $\lambda = L/L_0$ bzw. $\frac{\partial \lambda}{\partial L} = \frac{1}{L_0}$ und Gleichung 3.16 erhält man:

$$E = L_0 \cdot dRT \left(1 + \frac{2}{\lambda^3} \right) \cdot \frac{1}{L_0} \quad (3.18)$$

Man erhält somit bei kleinen Auslenkungen (d.h. $\lambda \rightarrow 1$):

$$E = 3 \cdot d \cdot R \cdot T \quad (3.19)$$

Es besteht eine enge Analogie zwischen der statistisch thermodynamischen Ableitung des Druckes eines idealen Gases und der Ableitung der Spannungs-Dehnungsbeziehung eines gedehnten Kautschuks. Sowohl der Druck im idealen Gas als auch die Spannung im

gedehnten Kautschuk sind die Folge einer Entropieänderung zwischen dem komprimierten (ungedehnten) und unkomprimierten (gedehnten) Zustand. Im idealen Gas und im idealen kautschukelastischen Körper tritt keine Änderung der inneren Energie als Folge einer Ausdehnung auf ($(\partial U/\partial V)_T = 0$ beim Gas und $(\partial U/\partial r)_T = 0$ beim Kautschuk). Als Folge davon sind die thermodynamischen und molekularen Beschreibungen der beiden ansonsten sehr verschiedenen Systeme sehr ähnlich.

1.4 Quellung von Netzwerken

Netzwerke quellen, wenn sie niedermolekularen Lösungsmitteln ausgesetzt werden. Die Stärke der Lösungsmittelaufnahme hängt ab von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und den Lösungsmittelmolekülen, der Länge der Polymerketten zwischen den Vernetzungspunkten (Netzbogenlänge, äquivalente Größe ist der Vernetzungsgrad), der Temperatur und der Größe der Lösungsmittelmoleküle.

Die Gleichgewichtsquellungstheorie nach Flory und Rehner (1943) behandelt einfache Netzwerke in der Gegenwart von kleinen Lösungsmittelmolekülen. Dabei werden folgende Beiträge zum Quellungsverhalten berücksichtigt:

1. Entropiebeiträge durch Mischung von Polymer und Lösungsmittel
2. Die Mischungsenthalpie von Polymer und Lösungsmittel
3. Der Entropiebeitrag durch die Verminderung der möglichen Kettenkonformation durch Quellung.

Die gesamte Änderung der freien Energie durch die Quellung setzt sich somit aus einem Anteil der elastischen Deformation und dem Mischungsanteil zusammen:

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_{mix} \quad (4.1)$$

Berücksichtigt man nun eine isotrope Verdünnung, so ist der Volumenbruchteil ϕ_2 (des Polymeren bei maximalem (Gleichgewichts-)Quellungsgrad) gegeben durch (wenn überschüssiges Lösungsmittel vorhanden ist):

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \left(\frac{V_g}{V_0} \right)^{1/3} \equiv \left(\frac{1}{\phi_2} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

Dabei ist V_g das Gesamtvolumen nach dem Quellen und V_0 das Volumen des kautschukelastischen Körpers vor der Quellung.

Setzt man Gleichung 4.2 in 3.13 ein, so erhält man:

$$\Delta F_{el} = \frac{vkT}{2}(3\lambda^2 - 3) \quad (4.3)$$

bzw.

$$\Delta F_{el} = \frac{3vkT}{2} \left(\left(\frac{1}{\phi_2} \right)^{2/3} - 1 \right) \quad (4.4)$$

Die freie Mischungsenergie F_{mix} kann durch die Flory-Huggins-Beziehung beschrieben werden:

$$\Delta F_{mix} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2) \quad (4.5)$$

n_1 und n_2 sind dabei die Zahl der Lösungsmittel- und der Polymermoleküle. χ stellt den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter dar, der die Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Lösungsmittel beschreibt. In dem Maß, in dem das Netzwerk durch die Aufnahme des Lösungsmittels quillt, wächst die elastische Kraft der Ketten, die dieser Ausdehnung entgegengerichtet ist. Das Netzwerk nimmt so lange weiter Lösungsmittel auf, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Lösungsmittelaufnahme ("Quellungsdruck") und dem durch die Expansion des Netzwerkes hervorgerufenen Druck eingestellt hat. Im Gleichgewicht gilt:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial n_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial n_1} \right)_{T,p} = 0 \quad (4.6)$$

Wenn die Differentiationen durchgeführt werden (beachten: ϕ_2 und damit λ sind Funktionen von n_1 !), so erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial n_1} \right) = \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial n_1} \right) = \frac{vkT}{V_0} V_1^m \phi_2^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

Hierbei ist V_1^m das molare Volumen des Lösungsmittels.

Für die freie Mischungsenergie gilt:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{T,p} = -RT [\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (4.8)$$

Ersetzt man, wie oben beschrieben, die Anzahl der aktiven Ketten v durch die Vernetzungsstellen n und verwendet statt der Molzahl der Vernetzungsstellen die Vernetzungsdichte $d = n/V$, so erhält man im Gleichgewicht:

$$-[\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2] = d V_1^m \phi_2^{1/3} \quad (4.9)$$

oder:

$$d = \frac{-[\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2]}{V_1^m \phi_2^{1/3}} \quad (4.10)$$

Für hinreichend große Quellungsgrade, d.h. kleinem ϕ_2 , kann die Gleichung durch eine Näherungsformel beschrieben werden. Dabei wird $\ln(1-x)$ in einer Reihe entwickelt ($\ln(1-x) = -x - x^2/2 - x^3/3 - x^4/4 \dots$) und die Glieder jenseits des quadratischen Terms vernachlässigt.

Man erhält dann:

$$d = \frac{\phi_2^{5/3} \left[\frac{1}{2} - \chi \right]}{V_1^m} \quad 4.11$$

Bei dieser vereinfachten Gleichung kann nun gut der Zusammenhang zwischen Lösungsmittelqualität, Vernetzungsdichte und Quellungsgrad beschrieben werden.

2. Versuchsdurchführung und Aufgaben

2.1. Vorbereitungen:

Aus der Kautschukplatte werden mit Hilfe der Stanzeinrichtung drei Probenkörper ausgestanzt. Breite und Dicke der Proben werden an mehreren Stellen gemessen.

Einige Reststücke werden zur Dichtebestimmung in ein Becherglas mit Wasser gegeben. Von einer Bürette wird unter gelegentlichem Rühren Methanol (bzw. Kochsalzlösung) zugetropft, bis die Gummistückchen weder schwimmen noch sinken. Die Dichte des Kautschuks ist jetzt gleich der Dichte der Lösung, die mit Hilfe von Meßkolben und Waage ermittelt wird.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsquellung wird eine Probe auf der Analysenwaage gewogen und in einen Kolben gegeben, der ca. 50 ml Toluol enthält.

2.2. Zug-Dehnungs-Experimente:

Einer der Kautschukstreifen wird in die Zug-Dehnungsapparatur eingespannt (Sicherheitshinweise!). Dabei sollte der Abstand zwischen den Klemmbacken 10 mm betragen. Der Streifen sollte so eingespannt werden, daß er möglichst wenig durchhängt. In einem ersten Experiment wird bis auf ca. 400 % gedehnt und anschließend wieder entspannt. Der Kautschuk sollte dabei vollständig reversibel wieder in den Ausgangszustand zurückkehren. Aus dem erhaltenen Kraft-Weg-Diagramm soll die Zugspannung σ errechnet werden und diese gegen die relative Dehnung λ aufgetragen werden. Danach soll in einer zweiten Graphik die Zugspannung als Funktion von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen werden. Bei Dehnungen bis 300% sollte sich eine Gerade ergeben. Aus der Steigung berechnen Sie die Molzahl d der aktiven Kettensegmente pro Volumeneinheit gemäß Gleichung 3.16.

Anschließend wird die Kautschukprobe bis auf 1600% gedehnt und die Zug-Dehnungskurve aufgenommen.

2.3. Quellungsmessungen:

Die gequollene Kautschukprobe wird kurz abgetropft, mit einem Papiertuch kurz abgetupft und in ein verschließbares Gefäß gegeben. Der Volumenbruch ϕ_2 des gequollenen Gels kann aus dem Verhältnis des Lösungsmittelvolumens V_1 zum Volumen V_0 des ungequollenen Kautschuks errechnet werden:

$$\phi_2 = \frac{V_0}{V_0 + V_1} = \frac{1}{1 + \frac{V_1}{V_0}} \quad (5.1)$$

Dieses Verhältnis kann aus dem Gewicht des Kautschukstreifen vor der Quellung w_1 , dem Gewicht der Probe nach der Quellung w_2 , der zuvor bestimmten Dichte des Kautschuks ρ_1 und der Dichte des Lösungsmittels ρ_2 bestimmt werden:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{w_2 - w_1 \rho_2}{w_1 \rho_1} \quad (5.2)$$

Die Dichte von Toluol bei 20 °C beträgt 0.866 g/cm³. Die Flory-Huggins-Konstante des Systems Naturkautschuk/Toluol beträgt 0.34.

Mit Hilfe der Quellungsmessungen soll die Molzahl der aktiven Kettensegmente pro Volumen bestimmt werden (Gleichung 4.10 und 4.11).

Sicherheitshinweise:

Zur Vermeidung von Unfällen beim Ausstanzen des Probenkörpers darf die Stanze ausschließlich von einer zuvor eingewiesenen Person bedient werden.

Die Klemmbacken der Zug-Dehnungsapparatur schließen hydraulisch mit hoher Kraft. Bei unachtsamem Umgang besteht die Gefahr von erheblichen Verletzungen durch Einklemmung. Beim Einspannen der Kautschukprobe diese daher ausschließlich mit einer Pinzette festhalten.

Den Anweisungen des Assistenten ist unbedingt Folge zu leisten.

3. Fragen:

Beantworten Sie bitte im Protokoll kurz folgende Fragen:

- 1) Welche Ursachen kann die Abweichung der aus den Zug-Dehnungs- und den Quellungsmessungen ermittelten Werte für die mittlere Molmasse zwischen den Netzbogen haben?
- 2) Wie ändern sich die mechanischen Eigenschaften von Netzwerken mit zunehmender Vernetzungsdichte?
- 3) Welchen Einfluß haben Netzwerkdefekte auf die Eigenschaften von kautschukelastischen Polymeren?
- 4) Was ist die Ursache für den starken Anstieg des elastischen Moduls bei großen Dehnungen?
- 5) Warum treten bei sehr starken Dehnungen bleibende Verformungen auf, wenn die Probe entspannt wird? Welche Auswirkungen hat dies auf die Eigenschaften des Materials bei erneuter Dehnung?
- 6) Was versteht man unter dem viskoelastischen Verhalten von Polymeren? Wie unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften von viskoelastischen Polymeren von kautschukelastischen Polymeren?

Viskosität

Aufgabenstellung

Durch Viskosimetrie in Toluol sollen von Polystyrolproben die Staudinger-Indices sowie die Molmassen unter Verwendung einer Eichbeziehung bestimmt werden.

Literatur

- 1) M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, „Polymeranalytik“ Bd. 1, Thieme Taschenbuch d. org. Chemie, B: spezielle Gebiete, Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 314 ff.
- 2) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, „Praktikum d. makromol. org. Chemie“, 2. Aufl., S.76-84
- 3) H.-G. Elias, „Makromoleküle“, 4. Aufl., S. 297 - 317

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen

- 1.1. Relativmethoden zur Bestimmung der Molekulargewichte
- 1.2. Viskosimetrie
- 1.3. Viskositätszahl (Staudinger-Index)

2. Versuch

- 2.1. Durchführung
- 2.2. Auswertung

3. Fragen zur Viskosimetrie

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Relativmethoden zur Bestimmung der Molekulargewichte

Relativmethoden zur Bestimmung des Molekulargewichts erfassen eine Eigenschaft, die eindeutig vom Molekulargewicht abhängt. Voraussetzung zur Auswertung ist jedoch eine Eichkurve, die aus Absolutmessungen erhalten wird. Die für die Praxis wichtigsten Methoden sind die Ermittlung der Viskositätszahl (Staudinger-Index) und die Gelpermeationschromatographie. Beide Methoden hängen von der Gestalt des Makromoleküls in Lösung - der Makrokonformation - ab. Ähnliches gilt, jeweils für sich alleine eingesetzt, auch für die Sedimentationskonstante und die Diffusionskonstante. Die Auswertung aller Absolut- und Relativmethoden basiert auf nur für den ideal verdünnten Zustand gültigen Gesetzmäßigkeiten. Bereits bei sehr verdünnten Lösungen Polymerer treten Abweichungen auf. Deshalb ist es unverzichtbar, Konzentrationsreihen zu vermessen und auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren.

1.2. Viskosimetrie

In einer fließenden Flüssigkeit ist die Bruttofließgeschwindigkeit der Viskosität umgekehrt proportional. Ausgehend von der Gefäßwandung herrscht ein Strömungsgefälle, das beschrieben werden kann als Folge von unterschiedlich schnell fließenden Flüssigkeitsschichten.

Makromolekulare Fadenkettenmoleküle erhöhen schon in geringer Konzentration die Viskosität beträchtlich. Die Viskositätserhöhung durch das Polymere ist bei gleicher Einwaage für ein bestimmtes Polymeres nicht nur von seinem Molekulargewicht, sondern auch von den Dimensionen der Makromoleküle abhängig.

Wird für Lösungsmittelmoleküle ein Durchmesser von 2 - 10 Å und für ein Makromolekülknäuel 500 - 1000 Å angenommen, resultiert, daß sich Makromolekülknäuel in einem Strömungsgefälle über mehrere Lösungsmittelschichten erstrecken. Hierdurch werden deren Fließgeschwindigkeiten einander angeglichen. Dies hat eine Abnahme der Bruttofließgeschwindigkeit zur Folge; diese Zunahme der makroskopischen Viskosität der

Lösung hängt nicht nur von der Konzentration des Polymeren, sondern auch von den räumlichen Abmessungen des Polymerknäuels in Lösung ab.

Diese Makrokonformation ist bei statistisch geknäulten Makromolekülen sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Meßtemperatur abhängig. In der Regel wird das Lösungsmittel mit steigender Temperatur thermodynamisch besser; das Knäuel wird größer und somit die Viskosität erhöht. Will man also Viskositätsmessungen als Relativmethode zur Ermittlung des Molekulargewichts einsetzen, so muß man die Messung stets bei konstanter Temperatur im gleichen Lösungsmittel ausführen.

1.3. Die Viskositätszahl (Staudinger-Index)

Die Viskositätszahl ist definiert als

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0}} (\eta_{sp}/c) \quad (1)$$

Die spezifische Viskosität η_{sp} ergibt sich aus den Viskositäten η der Lösung und η_1 des Lösungsmittels.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1} \quad (2)$$

$[\eta]$ ist der Grenzwert des Quotienten η_{sp}/c , der sogenannten reduzierten spezifischen Viskosität für die Konzentration $c = 0$ und das Geschwindigkeitsgefälle $G = 0$.

Die Extrapolation auf $c = 0$ läßt sich graphisch ausführen, wenn man η_{sp}/c gegen η_{sp} aufträgt. So erhält man oft einen linearen Zusammenhang (Abb.1). Je nach dem untersuchten System sind zuweilen auch andere Extrapolationsverfahren zur Linearisierung geeigneter, so z.B. die Auftragung η_{sp}/c gegen c .

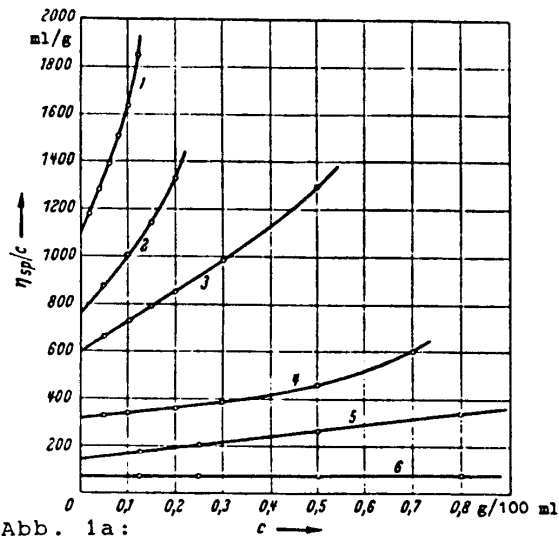


Abb. 1a:
 η_{sp}/c -Kurven von verschiedenen Polymeren bei 20 °C
 nach STAUDINGER, SCHULZ, HUSEMANN

- 1 Cellulose $\bar{M}_w = 360\ 000$ in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ -Lösung
- 2 Polyisobutylen $\bar{M}_w = 9\ 000\ 000$ in Toluol
- 3 Polyisobutylen $\bar{M}_w = 1\ 000\ 000$ in Cyclohexan
- 4 Polyisobutylen $\bar{M}_w = 1\ 000\ 000$ in Toluol
- 5 Polystyrol $\bar{M}_w = 400\ 000$ in Toluol
- 6 Polystyrol $\bar{M}_w = 400\ 000$ in Methyläthylketon

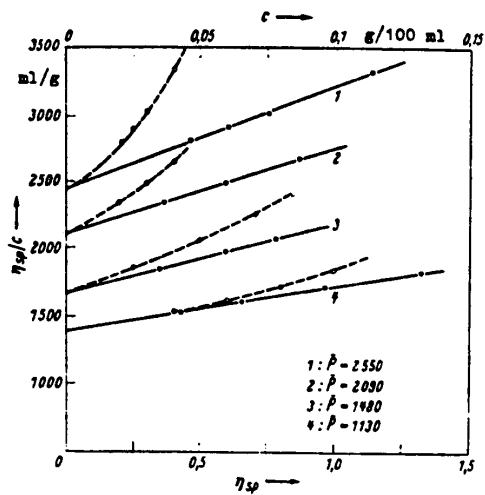


Abb. 1b:
 η_{sp}/c - η_{sp} -Kurven (durchgezogen) von Cellulosenitrat in Aceton, verglichen mit den entsprechenden η_{sp}/c -Kurven (gestrichelt) nach M. MARX und G.V.SCHULZ

Auf die Extrapolation auf das Geschwindigkeitsgefälle Null verzichtet man meist. Die Knäuel von Fadenkettenmolekülen verformen sich - unter Verminderung ihres Reibungswiderstandes - mit steigendem Molekulargewicht zunehmend unter dem Einfluß der Scherung. Durch die Wahl entsprechender Viskosimeter mit geringem Geschwindigkeitsgefälle hält man diese Effekte jedoch klein und vor allen Dingen konstant.

Die Messung führt man in Kapillarviskosimetern aus, am wenigsten aufwendig in Ostwald-Viskosimetern. Abb.2 zeigt gebräuchliche Viskosimetertypen.

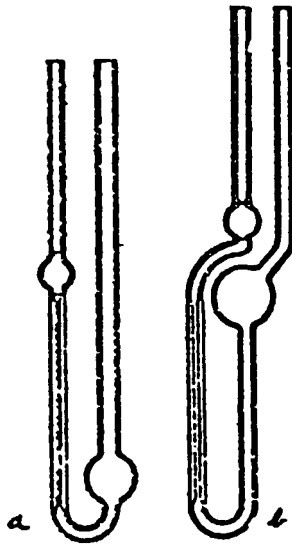


Abb. 2:
 Gebräuchliche Viskosimeter
 typen
 a) nach Ostwald
 b) nach Desreux-Bischoff

Man mißt die Durchlaufzeiten t für die Lösung und t_1 für das reine Lösungsmittel. Diese hängen mit den Viskositäten nach

$$\eta_{sp} = \frac{t\rho - t_1\rho_1}{t_1\rho_1} \quad (3)$$

zusammen. Da bei kleinen Konzentrationen die Dichte der Lösung ρ ungefähr der Dichte des Lösungsmittels ρ_1 entspricht, kann man vereinfachen zu

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_1}{t_1} \quad (4)$$

Mit dem Molekulargewicht linearer, statistisch geknäulter Fadenkettenmoleküle hängt der Staudinger-Index gewöhnlich gemäß der Kuhn'schen Beziehung

$$[\eta] = K \cdot M_n^a \quad (5)$$

zusammen (sie gilt nicht für andere kolloidale Lösungen).

Für einen makromolekularen Stoff mit einer Molekulargewichtsverteilung wird, analog Gl.(5), definiert:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^a \quad (6)$$

Unter \bar{M}_η wird das Viskositätsmittel des Molekulargewichts verstanden.

Weiterhin stellt sich der Staudinger-Index einer polymolekularen Substanz ohne Wechselwirkungen als Gewichtsmittel dar (Philippoff-Gleichung):

$$[\eta] = \frac{\sum_i w_i \cdot [\eta]_i}{\sum_i w_i} \quad (7)$$

Durch einsetzen von Gl.(7) in Gl.(6) und Ersetzen von $[\eta]_i$ nach Gl.(5) erhält man

$$\bar{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i w_i \cdot M_i^a}{\sum_i w_i} \right]^{1/a} \quad (8)$$

Das viskosimetrische Mittel der Molmasse ist variabel mit dem Exponenten a der allgemeinen Viskositätsgleichung und unterscheidet sich somit grundsätzlich vom Zahlen- oder Gewichtsmittel.

Die doppeltlogarithmische Auftragung von $[\eta]$ gegen das Molekulargewicht ergibt dann eine Gerade mit Steigung a . Der Wert des Exponenten a hängt insbesondere von der Flexibilität der Molekülknäuel ab. Je thermodynamisch besser das Lösungsmittel ist, desto mehr nähert

es sich dem Wert 1. Den minimalen Wert liefern mit 0,5 die θ - Lösungsmittel. Gewöhnlich liegen die Werte zwischen 0,6 und 0,9 (Theorie: $a = 0$ für Kugeln, $a = 0,5$ für ideale statistische Knäuel, $a = 2$ für starre Stäbchen).

Die Größen K und a der Allgemeinen Viskositätsgleichung sind abhängig von der Form des gelösten Knäuels (Knäueldimension, Solvation, Wechselwirkungskräfte), von der Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung und von der Temperatur.

Wie aus Gl.(8) zu ersehen ist, wird das viskosimetrische Mittel der Molmasse für $a = 1$ identisch mit dem Gewichtsmittel, mit sinkendem a liegt es zunehmend etwas niedriger. Es ist deshalb zweckmäßig, die Eichung des Staudinger-Index mit einer Absolutmethode auszuführen, die ähnlich mittelt, um so den Einfluß der Polymolekularität des untersuchten Polymeren auszuschalten (Lichtstreuung, Ultrazentrifuge).

Solche „ $[\eta]$ - M - Eichkurven“ sind für sehr viele Systeme aufgestellt, und die Konstanten ermittelt worden (Abb.3, 4).

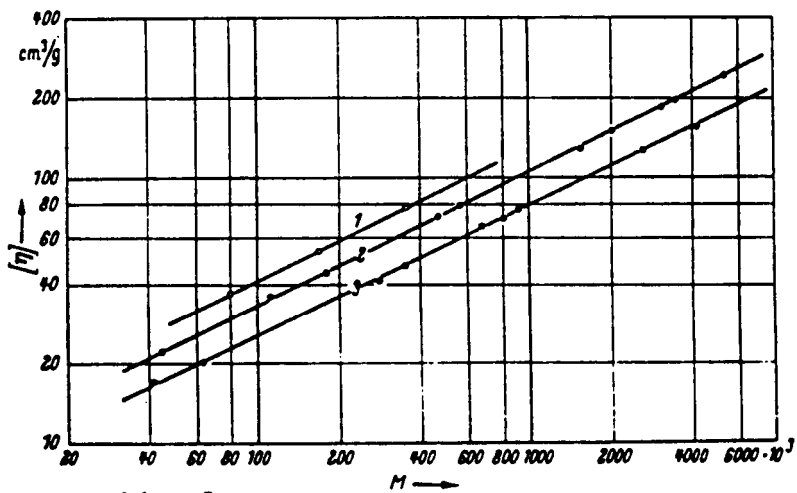


Abb. 3:

$[\eta]$ -M-Beziehung für 3 Polymere unter Θ -Bedingungen
im doppelt logarithmischen Koordinatensystem: $\text{tg } \delta = 0,5$
nach P. FLORY
1 Cellulosetricaprylat in γ -Phenylpropylalkohol bei 48°C
2 Polyisobutylen in Benzol bei 24°C
3 Polystyrol in Cyclohexan bei 34°C

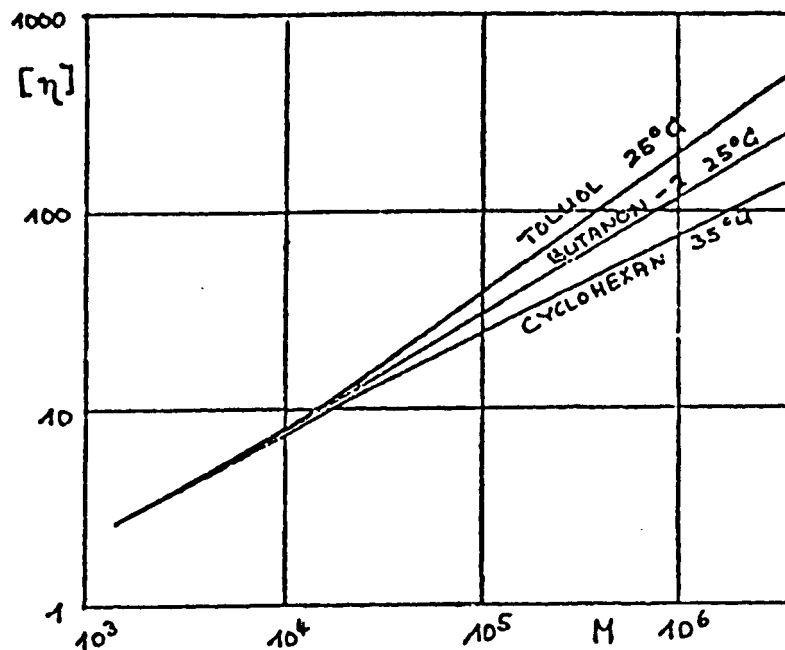


Abb. 4: $[\eta]$ -M-Eichkurve für Polystyrol in Toluol bei 25°C , Butanon bei 25°C und Cyclohexan bei 35°C .

Streng genommen wird eine Linearität nur durch Auftragung von $\log[\eta]$ gegen $\log \bar{M}_\eta$ nach Gl.(6) erzielt.

In Abhängigkeit von der Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung und von der Größe a ist die Abweichung jedoch gering bei Benutzung von \bar{M}_w statt \bar{M}_η .

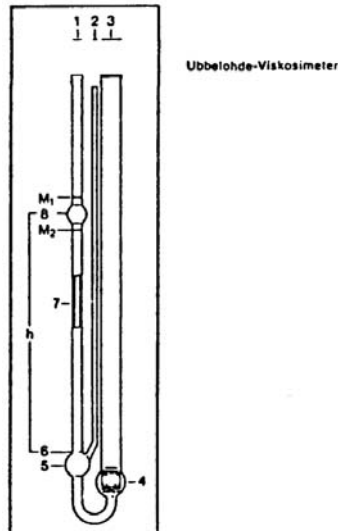
Zum Schluß sei noch auf die Möglichkeit der Viskosität bei der Ermittlung des Verzweigungsgrades verzweigter Makromoleküle eingegangen. Die bei gleichem Molekulargewicht für verzweigte Makromoleküle gegenüber unverzweigten kleineren Knäueldimensionen führen auch zu einem niedrigeren Staudinger-Index. In der Eichkurve liegen also solche Präparate unterhalb der Eichkurve der linearen Polymeren. Da die Viskosität für die Molekülabbmessungen einerseits und die Lichtstreuung für das Molekulargewicht andererseits ähnlich mitteln, ermöglicht ein Vergleich beider Methoden quantitative Aussagen über den Verzweigungsgrad, auch dann, wenn das Polymere molekular recht uneinheitlich ist.

2. Versuch

2.1. Durchführung

Herstellung der Polymerlösungen:

Von dem im Versuch „Radikal. Polymerisation“ hergestellten Polystyrol (ggf. gibt der/die Assistent/in eine Ersatzprobe aus!) werden jeweils ca. 200 mg, 100 mg, 50 mg und 25 mg in 20 ml-Meßkölbchen auf der Analysenwaage eingewogen. Mit der 20 ml-Peplusball-Pipette werden jeweils ca. 18 ml Toluol aufgefüllt. Die mit Stopfen verschlossenen Meßkölbchen werden in das Viskosimeterbad eingehängt und 15 min auf 30°C thermostatisiert. Danach wird mit der Pasteurpipette exakt weiter bis zur Marke aufgefüllt.



Diese Lösungen und reines Toluol werden über Filter durch das weite Rohr (3) in das Vorratsgefäß (4) gefüllt. Das Viskosimeter wird in das Viskosimeterbad gehängt, mit den Druckschläuchen an 2 und 3 verbunden und zum Temperatenausgleich 10 min gewartet. Mit „Start“ wird die Messung gestartet, bei der die Flüssigkeit durch die Kapillare (7) bis ca. 2 cm oberhalb der Ringmarke M_1 gepresst wird. Es wird dann automatisch fünfmal die Durchlaufzeit zwischen den Marken M_1 und M_2 gemessen.

Sollten diese fünf Messungen noch keine reproduzierbaren Werte ergeben, wird eine zweite Messreihe gestartet. Die zur Auswertung verwendete Zeit ist der Mittelwert aus (meist) 5 Messungen (Abweichung: $\leq 0,2 - 0,4$ sec). Das Viskosimeter wird durch Spülen mit Toluol (3 x) und Aceton (2 x), sowie anschließendem Trockenblasen mittels Druckluft gereinigt; analog wird mit den Pipetten und Spritzen verfahren.

I.2.2. Auswertung

Für jede Lösung werden zunächst die Durchlaufzeiten nach Hagenbach durch Subtraktion von „Korrektursekunden“ korrigiert:

Tab. 1: Hagenbach-Korrektur der Durchlaufzeiten für Ubbelohde-Viskosimeter (mit schwarz/blau/blau-Codierung)

Durchlaufzeit [s]	120	130	140	150	160	170	180	190
Korrektur-Sekunden [s]	2,13	1,81	1,56	1,36	1,2	1,06	0,94	0,85
Durchlaufzeit [s]	200	225	250	275	300	325	350	375
Korrektur-Sekunden [s]	0,77	0,6	0,49	0,4	0,34	0,29	0,25	0,22
Durchlaufzeit [s]	400							
Korrektur-Sekunden [s]	0,19							

Zwischenwerte werden linear extrapoliert, zB. Durchlaufzeit $t = 123$ s:

$$f = (t - t_n) / (t_{n+1} - t_n) = (123 \text{ s} - 120 \text{ s}) / (130 \text{ s} - 120 \text{ s}) = 0.3$$

$$\text{Korrektur-Sekunden } \Delta T = \Delta T_n + (\Delta T_{n+1} - \Delta T_n) \cdot f = (2,13 + (1,81 - 2,13) \cdot 0.3) \text{ s} = 1,91 \text{ s}$$

Mit Hilfe der korrigierten Durchlaufzeiten wird nach Gl.(4) η_{sp} berechnet und daraus durch Division durch die Konzentration der Wert η_{sp} / c ermittelt. Auf Millimeterpapier wird η_{sp} / c gegen c aufgetragen und auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert. c wird dabei in g/ml angegeben. Aus der so erhaltenen Viskositätszahl $[\eta]$ wird durch Vergleich mit der Eichkurve das Molekulargewicht der Probe bestimmt.

3. Fragen zur Viskosimetrie

Die folgenden Fragen sind im Protokoll zu beantworten:

1. Wie und warum unterscheiden sich die Staudinger-Indices von Polystyrol, Polystyryl-lithium und sulfoniertem Polystyrol (Natriumsalz)?
2. Welche Faktoren sind bei der Bestimmung des Staudinger-Index für Konzentrationen oberhalb $2 \cdot 10^{-2}$ g/ml nicht mehr vernachlässigbar?
3. Welcher Unterschied besteht zwischen Ostwald- und Ubbelohde-Viskosimetern?
4. Welche Lösung hat den höheren Staudinger-Index:
it-PMMA/Heptanon-3 oder at-PMMA/Heptanon-3 bei gleichen Molekulargewichten und identischen Meßbedingungen?
5. Warum kann erwartet werden, daß der Exponent a unter θ -Bedingungen $1/2$ wird?
(Hilfe: Mit welcher molekularen Größe korreliert das hydrodynamische Volumen in der umgeformten Einstein-Gleichung $[\eta] = \text{const.} \cdot V_h / M$?). Wie verändert sich a bei Verwendung eines „guten“ Lösungsmittels?

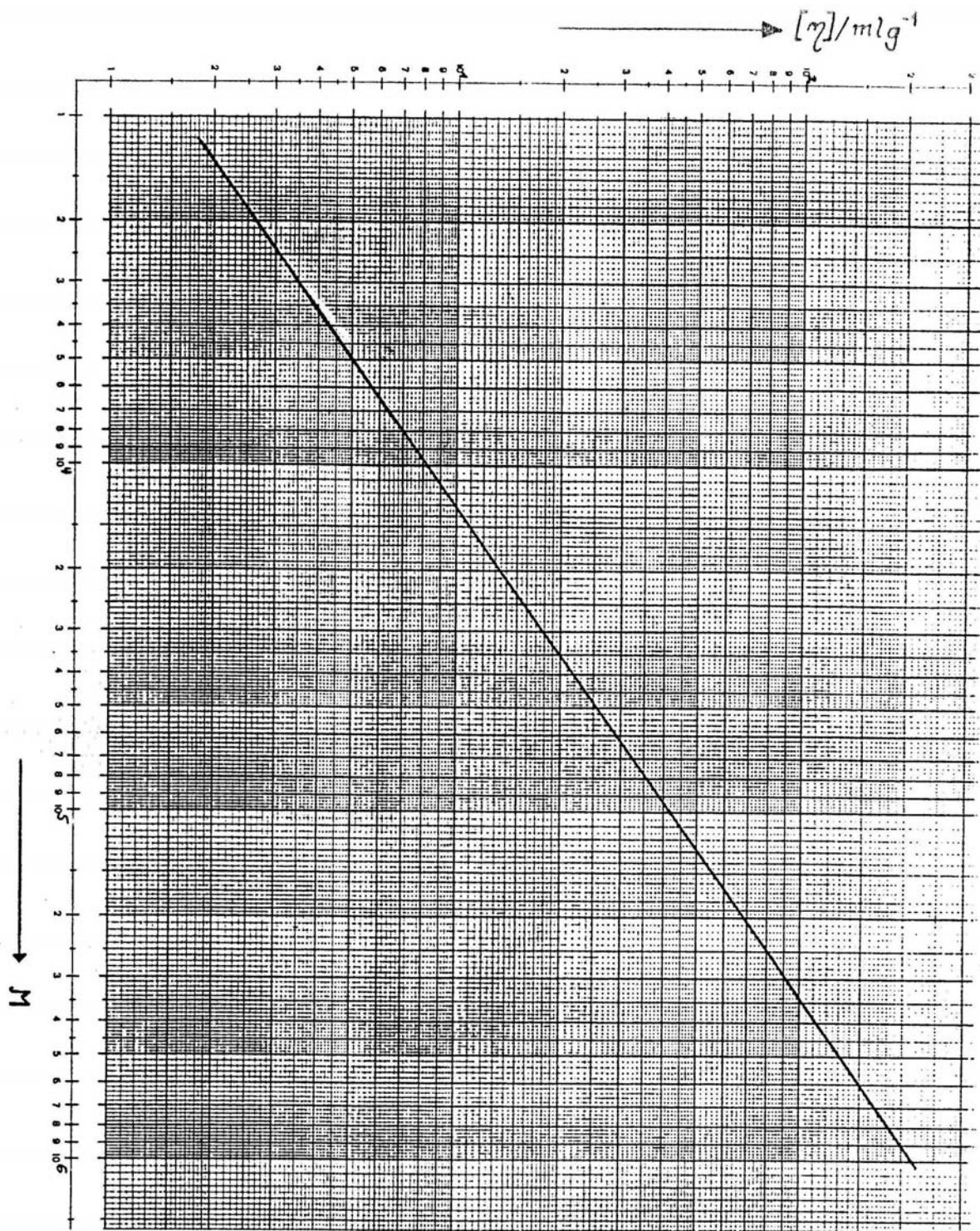


Abb.5: Eichbeziehung zwischen dem Staudinger-Index (Viskositätszahl $[\eta]$) und dem Molekulargewicht M nach Gl.(6) für ataktisches Polystyrol in Toluol bei 30 °C mit $a = 0,71$ und $K = 0,012 \text{ ml/g}$. Lit.: Polymer-Handbook, 2nd Ed., S. IV-18, John-Wiley & Sons New York 1975.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Aufgabenstellung

Es werden die Kenndaten einer bestimmten Säulenkombination bestimmt (Eichbeziehung, Ausschlußvolumen V_0 , theoretische Bodenzahl Nl'), sowie die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen einer radikalisch und einer anionisch polymerisierten Polystyrolprobe ermittelt.

Literatur

- J.F. Johnson, R.S. Porter, „Analytical Gel Permeation Chromatography“, Wiley, N.Y. 1968
K.H. Altgelt, L. Segal, „Gel Permeation Chromatography“, M. Dekker, N.Y. 1971
M.J.R. Cantow, „Polymer Fractionation“, Academic Press, N.Y. 1969
W. Heitz, Angew. Chem. 82, 675 1970
H. Determann, „Gelchromatographie“, Springer 1967
M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, „Polymeranalytik“ Bd. 1, Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 349 ff.

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen

- 1.1 Allgemeines
- 1.2 Aufbau eines Gelchromatographen
- 1.3 Trennleistung (Theoretische Bodenzahl)
- 1.4 Auswertung von Gelchromatographen

2. Versuch

3. Fragen

I.1. Grundlagen

I.1.2 Allgemeines

Die Gelpermeationschromatographie (abgekürzt GPC) ist in den letzten Jahren zu einer häufig verwendeten Methode für die Bestimmung von Molekulargewichten und deren Verteilung entwickelt worden.

Der Trennprozeß dieser Methode beruht darauf, daß das hydrodynamische Volumen („Größe“) eines Makromoleküls molekulargewichtsabhängig ist. Das hydrodynamische

Volumen steuert Möglichkeit und Betrag der Permeation eines Makromoleküls in die Porenstruktur eines mikroporösen Gels. Nach einem diffusionsbestimmten Gleichgewicht verteilen sich die Makromoleküle auf eine mobile Lösungsphase und die stationäre Gelphase. Das chromatographische Verfahren ist vom Typ flüssig-flüssig, jedoch bestehen zur Verteilungschromatographie wesentliche Unterschiede:

Im Gegensatz etwa zur HPLC spielen Verteilungsgleichgewichte (z.B. durch Adsorption - Desorption) nur eine untergeordnete Rolle, die zudem z.B. bei der Untersuchung von Oligomeren (Endgruppeneffekte) oft unerwünscht sind.

In der GPC enthalten beide Phasen (stationäre und mobile Ph.) das gleiche Lösungsmittel. Die stationäre Phase umfaßt das poröse, im Lösungsmittel gequollene Gel. In Abb.1 ist schematisch ein Volumenelement einer GPC-Trennsäule dargestellt:

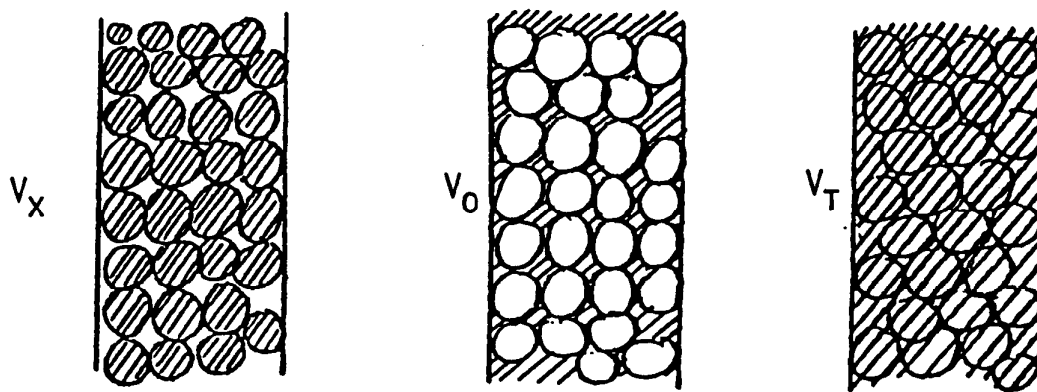


Abb.1: Schematische Darstellung eines Volumenelements einer GPC-Trennsäule
(V_t : Gesamtvolumen, V_0 : Volumen der mobilen Phase, V_x : Volumen der Gelphase)

Das Gesamtvolumen V_t setzt sich zusammen aus den Volumina der mobilen Phase V_0 und der Gelphase V_x . Makromoleküle, die sich in V_0 befinden, versuchen sich wegen des Konzentrationsgradienten von V_0 nach V_x durch Diffusion bis zu einem Gleichgewicht auf V_0 und V_x zu verteilen. Das Erreichen dieses Gleichgewichts hängt jedoch vom hydrodynamischen Volumen bzw. dem Durchmesser des Teilchens im verwendeten Lösungsmittel ab. Strömt nun in dieses Volumenelement reines Lösungsmittel, so werden alle großen Makromoleküle, die eine gewisse Größe OG (obere Grenze) überschreiten und somit nicht in die stationäre Phase eindringen können, gemeinsam mit der mobilen Phase zuerst eluiert. Das Elutionsvolumen ist V_0 . Kleinere Makromoleküle mit größerem

Permeationsvermögen dringen zunächst in die stationäre Phase ein, werden sie danach aber wieder verlassen, da infolge des Lösungsmittelstromes in der mobilen Phase ein Konzentrationsgradient von V_x nach V_0 besteht. Dabei werden die jeweils kleinsten Moleküle die stationäre Phase zuletzt verlassen und eluiert werden. Unterhalb einer Molekülgröße UG (untere Grenze) findet keine Trennung mehr statt. Die Makromoleküle sind dann so klein, daß sie das Gesamtvolumen V_t ungehindert erreichen können. Zwischen V_0 und V_t ist das Elutionsvolumen V_e eine charakteristische und molekulargewichtabhängige Größe. Es gilt:

$$V_e = V_0 + K_d V_x \quad (1)$$

und für die Elutionsvolumina V_i

$$M > M_{OG}: \quad V_i = V_0$$

$$M_{OG} > M > M_{UG}: \quad V_i = V_e = K_1 - K_2 \log M$$

(2)

$$M < M_{UG}: \quad V_i = V_t$$

K_d ist ein Separationskoeffizient und gibt den Bruchteil des Porenvolumens an, der einer Molekülsorte zugänglich ist. Er ist gleich Null für vollständig ausgeschlossene Moleküle von der Größe des Lösungsmittels. Allen übrigen Molekülgrößen entsprechen K_d -Werte zwischen Null und Eins.

Der Separationskoeffizient K_d steht in direktem Zusammenhang mit der Molekülgröße und ist damit sicher eine Funktion der Molmasse. Entscheidend für den Wert von K_d ist aber das hydrodynamische Volumen, das heißt das effektive Volumen des Moleküls im Elutionsmittel (bestimmt durch die Makrokonformation des Polymermoleküls). Dieses hängt außer von der Molmasse von der chemischen Natur des Polymeren sowie von den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel ab (vgl. Viskosimetrie).

Chemisch oder physikalisch verschiedene Substanzen weisen deshalb trotz gleicher Molmassen verschiedene K_d -Werte auf. Um dennoch eine allgemein gültige Beziehung zwischen M und V_e zu erhalten („universelle Eichkurven“), wurden verschiedene Ansätze

gemacht mit unterschiedlichem Erfolg in Bezug auf die Universalität. Ihnen ist gemein, daß sie Parameter hinzuziehen, die mit der räumlichen Ausdehnung von Polymermolekülen in Lösung zusammenhängen, wie den Diffusionskoeffizienten, den Staudinger-Index oder den Trägheitsradius.

In der Praxis erstellt man für jedes Polymere eine eigene Eichbeziehung mit Hilfe von Eichpräparaten, die unter Anwendung von Absolutmethoden charakterisiert worden sind. Die aufgestellten Eichbeziehungen lassen sich oft über große Molekulargewichtsbereiche in der Form $\log M = A - BV_e$ (vgl. (2)) darstellen. Eine experimentell bestimmte $V_e - \log M$ - Beziehung für einheitliche Polystyrolfraktionen bekannten Molekulargewichts ist in Abb.2 dargestellt. In diesem Fall liegen die Ausschlußgrenzen bei ca. 10^7 und $2 \cdot 10^3$. Solche Eichbeziehungen müssen für jedes System Gel-Lösungsmittel-Substanz-Temperatur neu ermittelt werden. Gl.(2) ist bislang theoretisch noch nicht ableitbar.

Streng genommen besteht die Molekulargewichtsabhängigkeit nur indirekt über das hydrodynamische Volumen, das ein zeitliches Mittel über die nicht ausschließlich kugelförmigen Konformationen eines einzelnen Makromoleküls ist. Ferner ist zu beachten, daß diese einfachen Modellvorstellungen nur für apolare Systeme gelten können, d.h. es fehlen Wechselwirkungen (z.B. Adsorption) zwischen Gel und Gelöstem.

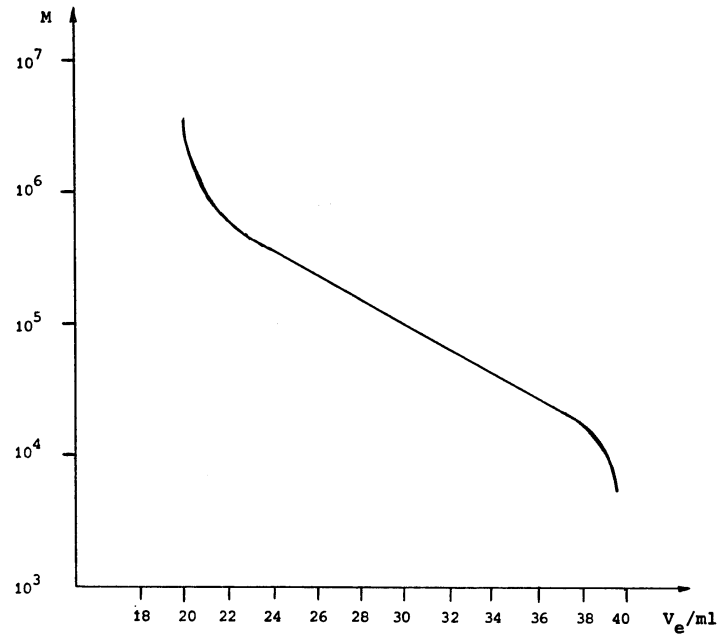


Abb. 2: V_e - log M - Beziehung für Polystyrol in THF bei 20 °C

I.1.2. Aufbau eines Gelchromatographen

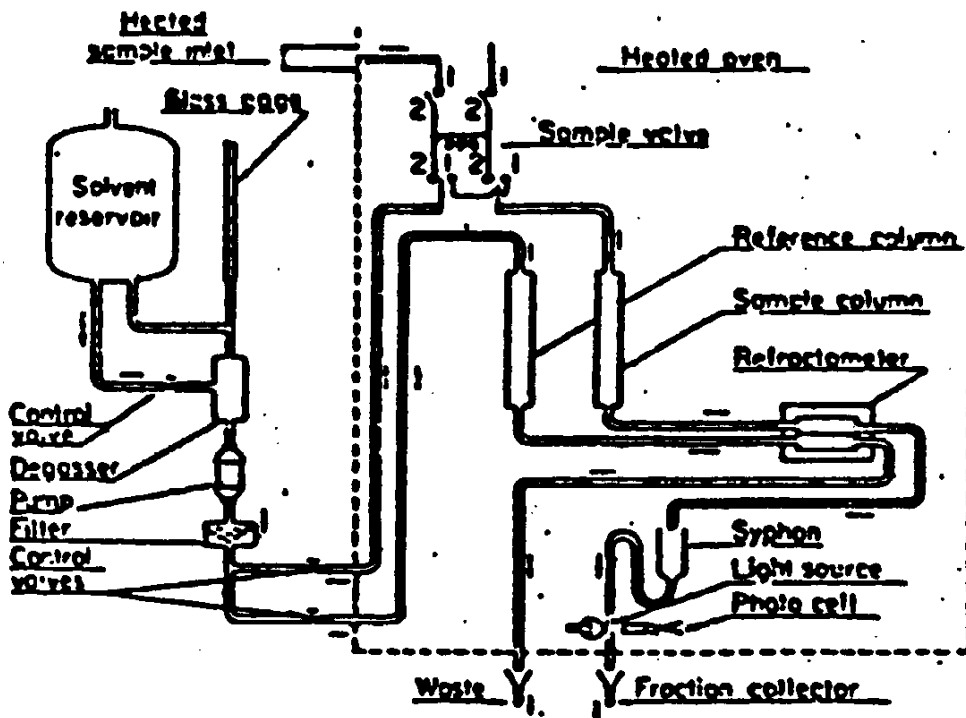


Abb. 3 zeigt den Aufbau einer GPC-Anlage.

Sie besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

- 1) Für die Elution der Makromoleküle ist wegen des erheblichen Strömungswiderstandes in der Trennanlage ein konstanter, pulsationsfreier Lösungsmittelstrom bei konstantem Druck im Bereich von 5 bis 500 atü erforderlich. Dieser Lösungsmittelstrom wird von einer Hochdruckpumpe geliefert, die entgastetes Lösungsmittel in das Rohrsystem drückt. Ein spezielles Ventil gestattet die Einspeisung eines definierten Probenvolumens von ca. 20 μl mit einer Polymerkonzentration von 0,2 - 2,0 %.
- 2) Das eigentliche Trennsystem der GPC-Anlage besteht aus einer oder mehreren Säulen von 1 - 10 mm \varnothing und Längen zwischen 10 cm und 10 m. Um einen möglichst breiten Molekulargewichtsbereich überstreichen zu können, bedarf es mehrerer Gele mit jeweils einheitlicher Porengrößenverteilung. Das Gelmaterial ist in den meisten Fällen Polystyrol, das mit Divinylbenzol definiert vernetzt wurde. In letzter Zeit haben anorganische Gele aus mikroporösem Glas besonders wegen ihres geringen Strömungswiderstandes bei vergleichbarer Trennleistung verstärkten Einsatz gefunden. Häufig verwendete Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran und Cyclohexan. Der Durchmesser der Teilchen des Gels beträgt im gequollenem Zustand ca. 0,1 - 0,4 mm. Die in der Praxis verwendeten Gele haben Porendurchmesser zwischen 50 und 10^7 Å. Das reicht für die Untersuchung eines Molekulargewichtsbereiches vom Monomeren angefangen bis zu ca. 10^7 g/mol. Die Trennung einer polydispersen makromolekularen Substanz ist um so besser, je kleiner die Teilchengröße des verwendeten Gels („Ultrastyragele“: kleiner 10 μ) und je länger die durchströmte Säule ist.
- 3) Die quantitative Bestimmung der Konzentration des Polymeren im Eluat erfolgt meistens durch ein Differentialrefraktometer (andere verfügbare Detektionssysteme: z.B. UV-VIS-Detektor, Fluoreszenzdetektor, Leitfähigkeitsdetektor zur Messung von Polyelektrolyten). Die kontinuierliche Registrierung liefert den Brechungsindex bzw. die Konzentration als Funktion des Elutionsvolumens. Das Eluat kann zusätzlich in einem Fraktionssammler in Fraktionen zu ca. 5 ml zur weiteren Verwendung aufgefangen werden (auch präparative GPC ist möglich). Abb.4 zeigt als Schreiberprotokoll das Ergebnis einer Polymertrennung mit den Marken für die einzelnen Fraktionen. Der Kurvenverlauf zwischen V_A und V_B ist das Meßsignal, aus dem die Molekulargewichtsverteilung berechnet wird.

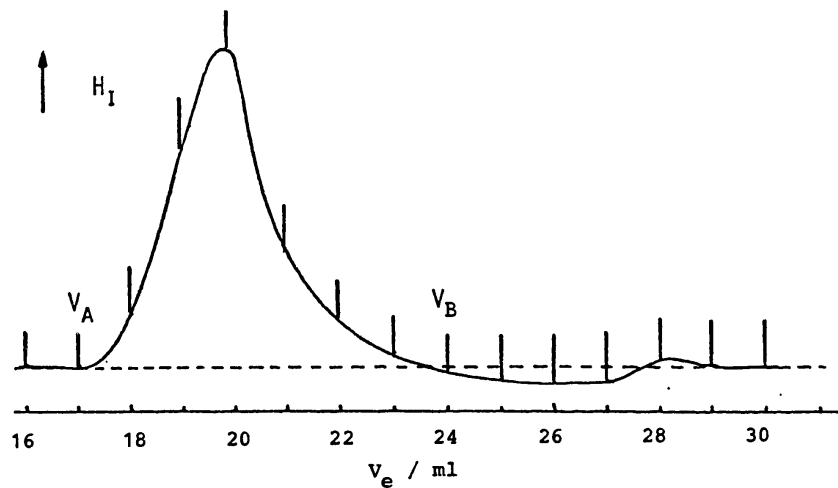


Abb. 4: GPC-Trennung, Refraktometerausschlag als Funktion des Elutionsvolumens

I.1.3. Trennleistung (Theoretische Bodenzahl)

Wie aus Abb.1 ersichtlich, erfolgt eine Auftrennung nur im Bereich zwischen V_0 und V_t (die Trennleistung ist dabei umso höher, je geringer die Neigung des linearen Teils der Eichkurve ist).

Passiert eine molekulareinheitliche Substanz, z.B. Benzol, eine GPC-Trennanlage, so wird infolge der bereits erwähnten Diffusionsverbreiterung das ursprüngliche rechteckige Profil (Abb. 5a) zu einer (näherungsweise) Gaußkurve verbreitert (Abb.5b). Entsprechende Kurvenverformungen werden auch an den Elutionsdiagrammen von Polymerfraktionen beobachtet (sog. axiale Dispersion).

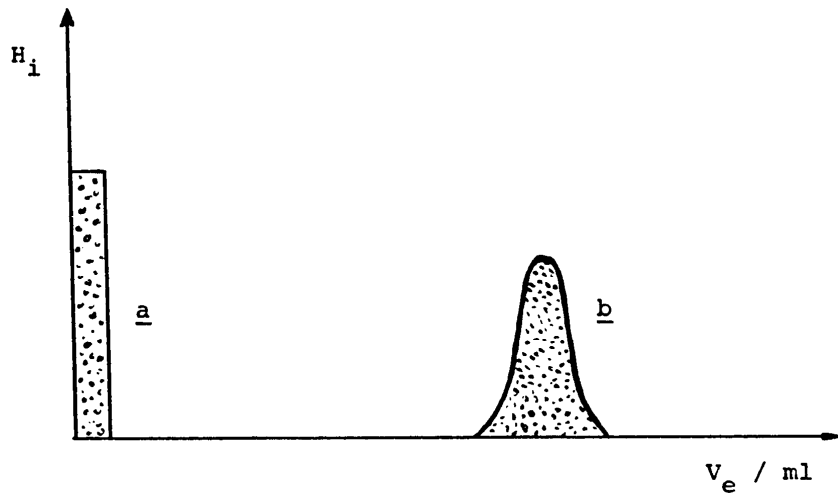


Abb. 5: Konzentrationsprofile vor (a) und nach (b) dem Passieren einer GPC-Trennanlage

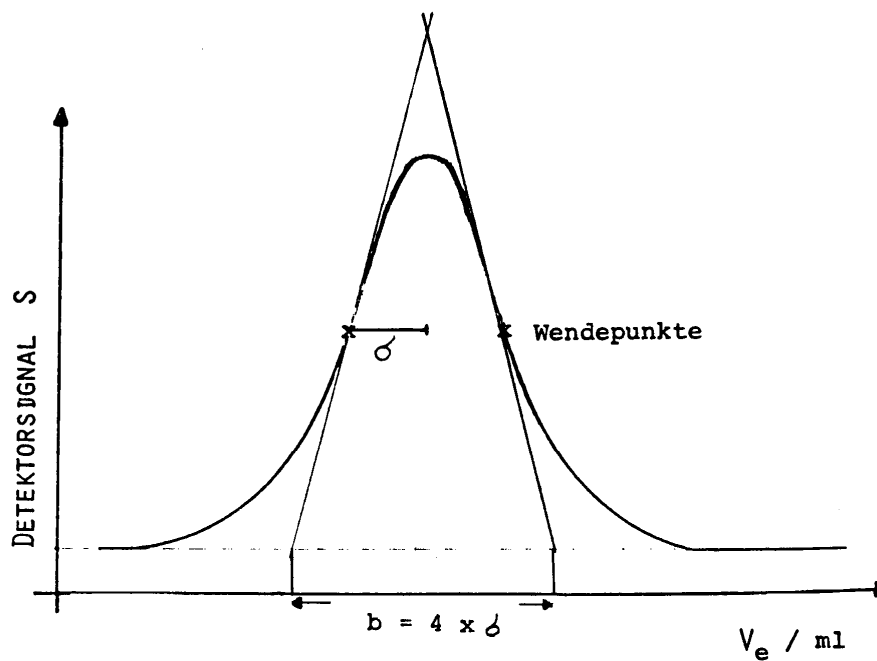


Abb. 6: Detektorsignal S dargestellt als Funktion des Elutionsvolumens V_e :

Gauß'sche Elutionskurve mit Standardabweichung σ .

Das Ausmaß dieser Verbreiterung läßt sich zur Charakterisierung der Trennleistung einer GPC-Anlage verwenden. Als „theoretische Bodenzahl“ N bezeichnet man das Quadrat des Quotienten des Peakmaximums der Elutionskurve $V_{e/\max}$ zur Standardabweichung. Eine andere Definition benutzt die Breite β der Elutionskurve an der Stelle, wo ihr Maximalwert

auf $1/e$ abgesunken ist. Nach neuerem Übereinkommen verwendet man den Abschnitt b zwischen den Schnittpunkten der Wendetangenten mit der Grundlinie (Abb. 6).

Für echte Gaußkurven (mit der Standardabweichung σ) sind alle drei Definitionen identisch.

$$N = \left(\frac{V_{e/\max}}{\sigma} \right)^2 = 8 \cdot \left(\frac{V_{e/\max}}{\beta} \right)^2 = \left(\frac{4 \cdot V_{e/\max}}{b} \right)^2 \quad (3)$$

(Die Normierung von Gl.(3) auf die Länge L der Säule kann durch Multiplizieren der Gleichung mit $1/L$ erfolgen).

Als „height equivalent theoretical plates“, HETP, wird das Verhältnis von Säulenlänge L zur theoretischen Bodenzahl bezeichnet:

$$\text{HETP} = L/N$$

Sowohl N , als auch HETP werden zur Charakterisierung der Trennleistung einer Säule herangezogen.

Der Ausdruck „theoretische Bodenzahl“ ist irreführend. Mit ihm wird normalerweise die Trennleistung einer Destillationsanlage beschrieben; er wird im Laborjargon auch für chromatographische Verfahren verwendet.

I.1.4. Auswertung von Gelchromatogrammen

Synthetische Polymere stellen keine monodispersen Substanzen dar, sondern besitzen eine Molmassenverteilung. Im Falle oligomerer Substanzen ist es oft möglich, die einzelnen Komponenten einer homologen Reihe vollständig aufzutrennen. Bei Polymeren ist die Elutionskurve eine Summenkurve aus vielen Komponenten, die nicht aufgelöst sind. Eine breite Molmassenverteilung ergibt dann eine breite Elutionskurve, so daß schon der optische Vergleich von Chromatogrammen verschiedener Polymerer Aussagen über deren Molmassenverteilung erlaubt.

Eine schnelle Abschätzung der Verteilung kann bei relativ einheitlichen Polymeren nach Wesslau mittels der Beziehung

$$U = e^{(B \cdot \sigma)^2} - 1 \quad (4)$$

erfolgen (mit B = Steigung der Eichkurve, σ^2 = Varianz der Elutionskurve).

Nach Berger und Schulz setzt sich die Varianz σ^2 der Elutionskurve aus zwei Anteilen zusammen:

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \sigma_{\text{GPC}}^2 \quad (5)$$

wobei σ_0^2 die Varianz der Molmassenverteilung und σ_{GPC}^2 die apparativ bedingte Verbreiterung der Elutionskurve darstellt.

Ersetzt man σ^2 in Gl. (4) nach Gl. (5) und führt für U_0 bzw. U_{GPC} zu Gl. (4) analoge Beziehungen ein,

$$U_0 = e^{(B \cdot \sigma_0)^2} - 1$$

$$\text{bzw. } U_{\text{GPC}} = e^{(B \cdot \sigma_{\text{GPC}})^2} - 1$$

läßt sich eine Beziehung zwischen U , U_0 und U_{GPC} herleiten (siehe Fragen!).

Für einheitliche Polymere ($U < 0.1$) gilt:

$$M_{\text{GPC}} \cong M_n \cong M_\eta \cong M_w \quad (6)$$

(M_{GPC} : Molmasse, die aus der Lage des Maximums der Elutionskurve bestimmt wird).

Bei breiter verteilten Polymeren ($U > 0,1$) stimmen die verschiedenen Mittelwerte nicht mehr überein, d.h. M_n und M_w lassen sich nicht direkt aus dem Chromatogramm entnehmen. Um sie zu berechnen ist eine Analyse der Elutionskurve notwendig (vgl. Abb. 4). Diese stellt eine Kurve dar, die die Abhängigkeit einer der Konzentration proportionalen Größe S (Detektorsignal) vom Elutionsvolumen V_e wiedergibt.

Die Gesamtkonzentration des Polymeren c_{ges} ist

$$c_{\text{ges}} = K_{\text{opt}} \int_{V_a}^{V_b} H_i dV_e \quad (7)$$

wobei K_{opt} eine Apparatekonstante des (optischen) Detektors ist.

Im Elutionsdiagramm entspricht das Elutionsvolumen V_{ei} einem bestimmten Molekulargewicht M_i (siehe Eichkurve), und die zugehörige Höhe H_i der Häufigkeit mit der das Molekulargewicht M_i in der Polymermischung auftritt. Die Häufigkeit läßt sich ausdrücken durch den Massenanteil der i -ten Fraktion an der Gesamtmenge des Polymeren.

Streng genommen liefert die Gelchromatographie zunächst nur eine apparente Verteilungsfunktion. Sie ist in der Hauptsache wegen der Diffusionsverbreiterung während des Trennprozesses noch nicht die „wahre“ Verteilungsfunktion.

Die Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w werden dann aus dem Elutionsdiagramm (Abb. 4) wie folgt ermittelt:

Das Elutionsdiagramm wird in äquidistante Teile zerlegt (nicht mehr als 20) und die Elutionsvolumina V_{ei} , sowie die jeweils dazugehörigen Höhen H_i in das beigefügte Formular eingetragen. Aus der Eichkurve entnimmt man dann die M_i - Werte und errechnet M_n und M_w nach folgenden Gleichungen:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} = \frac{\sum H_i}{\sum H_i / M_i} \quad (8)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad (9)$$

Diese Auswertung eines Elutionsdiagramms erlaubt auch die Aufstellung der integralen und differentiellen Massenverteilung. Dies ist in Abb. 7 näher erläutert.

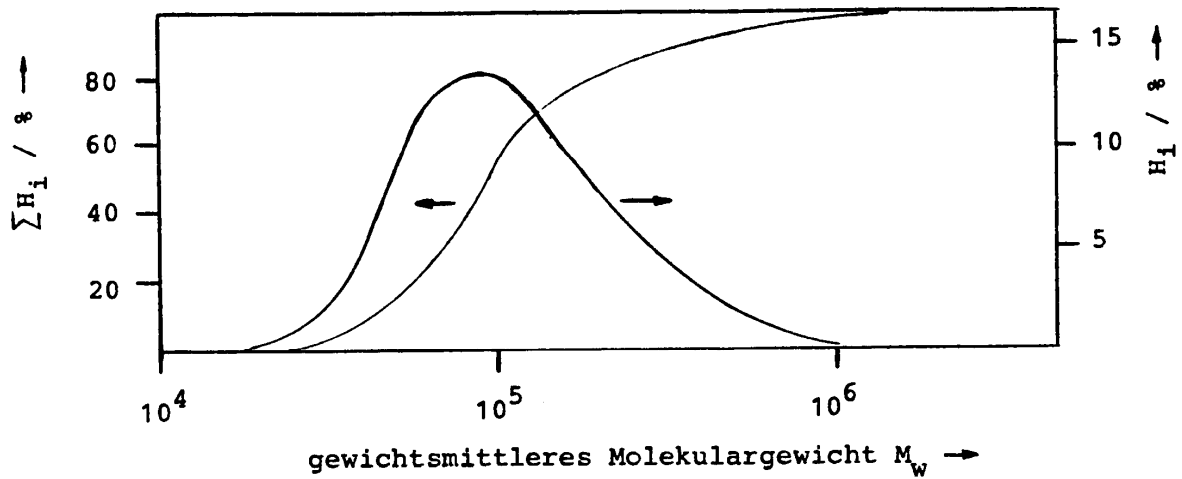


Abb. 7: Aufstellung der integralen und differentiellen Verteilungsfunktion

Selbstverständlich sind diese Rechnungen heute automatisiert, so daß mit rechnerunterstützten GPC-Anlagen eine schnelle Auswertung möglich ist.

I.2. Versuch

Mit Hilfe der Gelchromatographie als Relativmethode der Molekulargewichtsbestimmung sollen die Molekulargewichtsmittelwerte \overline{M}_n und \overline{M}_w einer radikalisch und einer anionisch hergestellten Polymerprobe bestimmt werden; außerdem sollen die integrale und die differentielle Molekulargewichtsverteilung ermittelt werden. Die Bedienung des Gelchromatographen erfolgt unter Anleitung. Aus sechs geeignet gewählten Eichpräparaten muß zunächst die Eichkurve aufgestellt werden. Man stellt sich dazu jeweils eine 0,5%-ige Lösung her (10 mg Substanz in 2 ml Lösungsmittel) und bestimmt die Elutionsvolumina. Auf halblogarithmischem Papier wird das Molekulargewicht gegen das Elutionsvolumen (Maximum der Elutionskurve) aufgetragen.

Nun wird eine ebenfalls 0,5%-ige Lösung der zu untersuchenden Polystyrolproben in den Gelchromatographen eingespritzt und das Elutionsdiagramm entsprechend dem im Abschnitt II.1.4. angegebenen Verfahren ausgewertet.

Aufgaben:

1. Aus der Elutionskurve des o-Dichlorbenzols werden die theoretische Bodenzahl N und U_{GPC} bestimmt.
2. Aufstellen der Eichkurve.
3. Mittels der Eichkurve wird die Molmasse der unbekanntenen Proben bestimmt:
 - a) von der radikalischen Probe sollen M_{GPC} , U_o nach Wesslau und mittels der Streifenmethode M_w , M_n und U_o berechnet werden;
 - b) von der ionischen Probe wird M_{GPC} bestimmt (wird für die Auswertung des Versuchs „Ionische Polymerisation“ benötigt), sowie U_o nach der Methode von Wesslau ermittelt.
4. Die verschiedenen Ergebnisse sollen tabellarisch gegenübergestellt und diskutiert werden. Von Interesse sind dabei einmal die Grenzen und Möglichkeiten der verschiedenen Auswertemethoden und zum anderen die Größe der Ergebnisse, insbesondere der Uneinheitlichkeit (Welche Rückschlüsse über welche Mechanismen lassen sich aus den Zahlenwerten ziehen?)
5. Für die radikalische Probe sollen die über die Viskosimetrie ermittelten Molmassen mit den aus der GPC-Messung erhaltenen Werten verglichen werden.

I.3. Fragen

Die folgenden Fragen sollen im Protokoll beantwortet werden:

1. Aus welchen Anteilen setzt sich das Säulenvolumen zusammen?
2. Welche Absolutmethoden zur Molmassenbestimmung kennen Sie und wie können Sie Molekulargewichtsverteilungen ermitteln?
3. Wie hängt U_0 von U und U_{GPC} ab?
4. Wie kann man Lösungsmittel kontinuierlich entgasen?
5. Von welchen Parametern wird die Trennleistung in der Gelchromatographie beeinflusst?
6. Welche Anforderungen müssen an die Pumpe und die Detektoren gestellt werden?
7. Wie funktioniert ein Differentialrefraktometer?

Thermische Analyse von Polymeren mittels Wärmeﬂußkalorimetrie (DSC)

Aufgabenstellung

Mit Hilfe der DSC sollen verschiedene thermische Umwandlungen bei Polymeren untersucht werden, wie z.B. der Schmelzvorgang bei teilkristallinen Polymeren, der Glasübergang bei amorphen Polymeren und diverse Phasenübergänge bei ﬂüssigkristallinen Polymeren.

Literatur

- 1) H.- G. Elias, Makromoleküle, Bd. 1 : Grundlagen, Hüthig & Wepf Verlag, 5. Auflage Basel 1990, 730 ff, 766 ff, 814 ff
- 2) H. Finkelmann, Flüssigkristalline Polymere, Angew. Chem. **99**, 840 (1987)
- 3) H. Finkelmann, G. Rehage, Liquid Crystal Side Chain Polymers, Adv. Polym. Sci. **60/61**, 99 (1984)
- 4) M. Dröschner, Ordnungszustände in Polymeren, Chiuiz **10**, 106 (1976)

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen

- 1.1 Polymere im festen Zustand
- 1.2 Thermische Umwandlungen von festen Polymeren
- 1.3 Analyse thermischer Umwandlungen
 - 1.3.1 Meßprinzip der DSC
 - 1.3.2 Beispiele thermischer Umwandlungen und ihre Auswertung

2. Experimentelles

3. Auswertung

4. Fragen

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Polymere im festen Zustand

a) Amorphe Polymere

Ein nicht kristallisationsfähiges Polymer liegt in der Schmelze als statistisches Knäuel (ungestörte Dimensionen, θ -Zustand) vor. Die einzelnen Knäuel durchdringen sich gegenseitig, was bei genügend hohen Molmassen zu einer gummielastischen Schmelze führt. Die Elastizität beruht hierbei auf Verschlaufungen zwischen den Makromolekülen.

Bei einer Temperaturerniedrigung nimmt die Viskosität der Schmelze stark zu, bis schließlich glasige Erstarrung eintritt. Glas und Schmelze besitzen eine ähnliche Struktur. Die Übergangstemperatur, bei der die Schmelze einfriert, wird Glastemperatur T_g genannt. Molekular betrachtet wird die Beweglichkeit der Makromoleküle beim Übergang Schmelze - Glas stark reduziert, und nach Erreichen der Glastemperatur sind nur noch Kettenbeweglichkeiten im Segmentbereich möglich, z.B. Sprünge von vier bis fünf Bindungen langen Segmenten. Bei weiterer Temperaturerniedrigung werden auch diese Hauptkettenbewegungen erschwert, und das Material wird zunehmend spröde.

Eine Voraussetzung für die Bildung eines Glases ohne Kristallisationsmöglichkeit ist ein unregelmäßiger Kettenaufbau. So sind seitengruppenhaltige Polymere in der Regel amorph, es sei denn, es handelt sich um isotaktische oder syndiotaktische Polymere. Bei diesen ermöglicht die strenge Abfolge der Konfiguration (isotaktische Polymere: an allen asymmetrischen C-Atomen dieselbe absolute Konfiguration, syndiotaktische Polymere: Konfiguration streng alternierend) die Bildung von Kristalliten. Zudem kann man ein sonst kristallisationsfähiges Polymer auch durch Einbau von Comonomeren oder durch Abschrecken aus der Schmelze als Glas erhalten.

b) Teilkristalline Polymere

Makromoleküle mit symmetrisch aufgebauten, linearen Ketten (Polyethylen, Polyoxymethylen, PTFE) können kristallisieren, da der einfache Kettenaufbau eine dichtgepackte dreidimensionale Anordnung ermöglicht.

Kühlt man solch ein Polymer langsam aus der Schmelze ab, so tritt bei Unterschreiten der Schmelztemperatur Kristallisation ein. Allerdings liegen die Ketten im Kristallit nicht völlig

gestreckt vor: Aus kinetischen wie auch thermodynamischen Gründen ist die vollständige Kristallisation eines Makromoleküls („fully extended chain crystal“) nicht möglich. Es tritt Kettenfaltung ein, wobei die Falten amorphe Bereiche darstellen; je nach Struktur und thermischer Vorgeschichte des Polymeren erreicht man einen mehr oder minder hohen Kristallisationsgrad α .

Zur Beschreibung des teilkristallinen Zustands sind zwei Modelle geläufig, das Modell der Fransenmizelle (Abb. 1a) und dasjenige des lamellaren Aufbaus (Abb. 1b). Aus Untersuchungen an unter bestimmten Bedingungen völlig auskristallisierten Polymerproben, die Einkristalle bilden, ergibt sich eindeutig der durch Kettenfaltung hervorgerufene lamellare Aufbau der kristallinen Bereiche. In diesen sind die Polymerketten parallel zueinander angeordnet, wobei die Längsachse der Ketten senkrecht zur Deckfläche der Lamellen liegt. In den interlamellaren, amorphen Bereichen können die Ketten in unregelmäßiger Anordnung entweder in die gleiche oder in die Nachbarlamelle eintreten.

Innerhalb der lamellenförmigen Kristalle treten die Polymerketten in der Regel als gestreckte Zick-Zack-Ketten oder als Helices in Erscheinung.

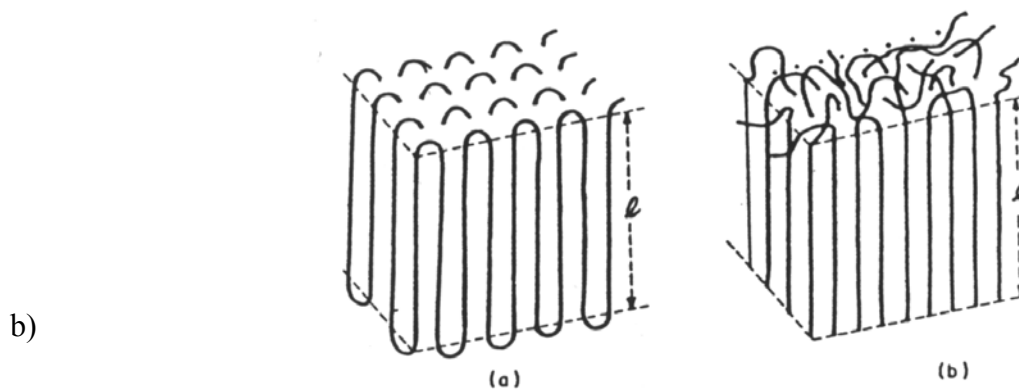


Abb. 1 : a) Fransenmizelle b) Lamellen mit unterschiedlichen Arten von Rückfaltung

1.2 Thermische Umwandlungen von festen Polymeren

Niedermolekulare Substanzen zeigen bei exakt definierten Temperaturen sprunghafte Änderungen ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt). Solche thermischen Umwandlungen treten auch bei Polymeren auf, nur wird hier keine scharfe Übergangstemperatur beobachtet, sondern ein Glasübergangsbereich sowie ein Schmelzen in einem bestimmten Temperaturbereich.

Bei thermischen Umwandlungen unterscheidet man Umwandlungen 1. Ordnung und Umwandlungen 2. Ordnung. Umwandlungen 1. Ordnung sind durch Sprünge in den ersten Ableitungen der Gibb'schen Energie G nach Druck oder Temperatur, nämlich H , S und V gekennzeichnet. Folglich treten auch bei den zweiten Ableitungen von G Sprünge auf. Das Schmelzen eines Polymeren ist solch eine Umwandlung 1. Ordnung.

Umwandlungen 2. Ordnung sind dagegen durch das erstmalige Auftreten von Sprüngen bei den zweiten Ableitungen von G nach Druck oder Temperatur, nämlich α , C_p oder χ gekennzeichnet. Die Glasumwandlung zeigt viele Züge einer echten Umwandlung 2. Ordnung, so einen Sprung bei α oder C_p , wobei T_g jedoch wegabhängig ist (Heizrate/Kühlrate). Der Glasübergang ist somit keine echte Umwandlung 2. Ordnung, da kein Gleichgewicht zu beiden Seiten der Glastemperatur besteht.

Der dargestellte Sachverhalt ist in Abb. 2 veranschaulicht.

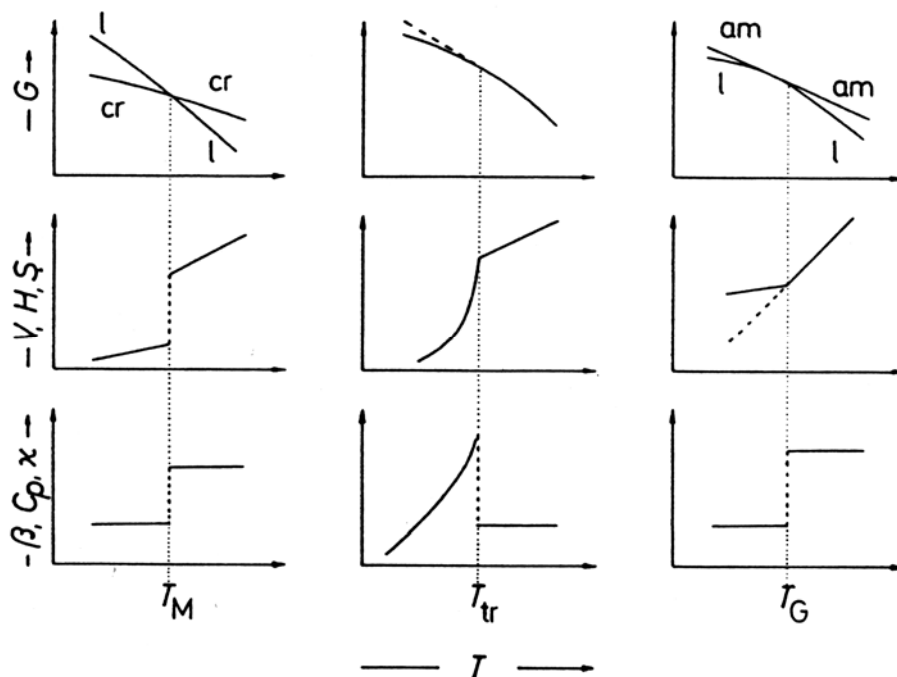


Abb. 2 : Schematische Darstellung verschiedener thermodynamischer Umwandlungen: von links nach rechts: Schmelzprozeß (Umwandlung 1. Ordnung), Rotationsumwandlung (echte Umwandlung 2. Ordnung), Glasumwandlung

1.3 Analyse thermischer Umwandlungen von Polymeren

Wie in 1.2 dargestellt, ändern sich bei einer thermischen Umwandlung die Größen V , H und S einer Probe charakteristisch. Folglich liegt es nahe, Umwandlungsvorgänge anhand der Änderung dieser Größen zu verfolgen. Hierbei haben kalorimetrische Messungen eine wichtige Bedeutung. Da die direkte Bestimmung der Enthalpie experimentell nicht einfach ist (adiabatisches Kalorimeter), sind differentialkalorimetrische Methoden am weitesten verbreitet.

1.3.1 Meßprinzip der DSC

Das Verfahren der DSC (Differential Scanning Calorimetry - Wärmeflußkalorimetrie) arbeitet nach dem Prinzip des isothermen Kalorimeters. Probe und Referenz werden in Metalltiegel eingeschlossen und mit konstanter Geschwindigkeit durch getrennte Heizelemente im Boden des Proben- bzw. Referenzhalters aufgeheizt (Abb. 3). Thermoelemente, die um die Probe bzw. die Referenz herum angeordnet sind, sorgen dafür, daß zu jedem Zeitpunkt die Tempera-

tur in Proben- und Referenzzelle gleich ist. Ist die Wärmeaufnahme in beiden Zellen nicht die gleiche, so wird ein zusätzlicher Heizstrom, der der momentanen Energieaufnahme dW / dt der Probe (bzw. der Referenz) proportional ist, zugeschaltet und gleichzeitig mittels eines Schreibers gegen t registriert. Das Integral dW / dt über die Zeit t (Fläche unter der registrierten Kurve) entspricht der Differenz der von Probe und Referenz aufgenommenen Wärmemengen. Die Eichung wird durch Verfolgung der Phasenumwandlung einer bekannten Substanz bestimmt. Wie Abb. 4 zeigt, liefert die Fläche unter der Kurve die Schmelzenthalpie (in dem Fall die eines Polymers): $\Delta H_m = \Delta H_{\text{Probe}} - \Delta H_{\text{Referenz}}$

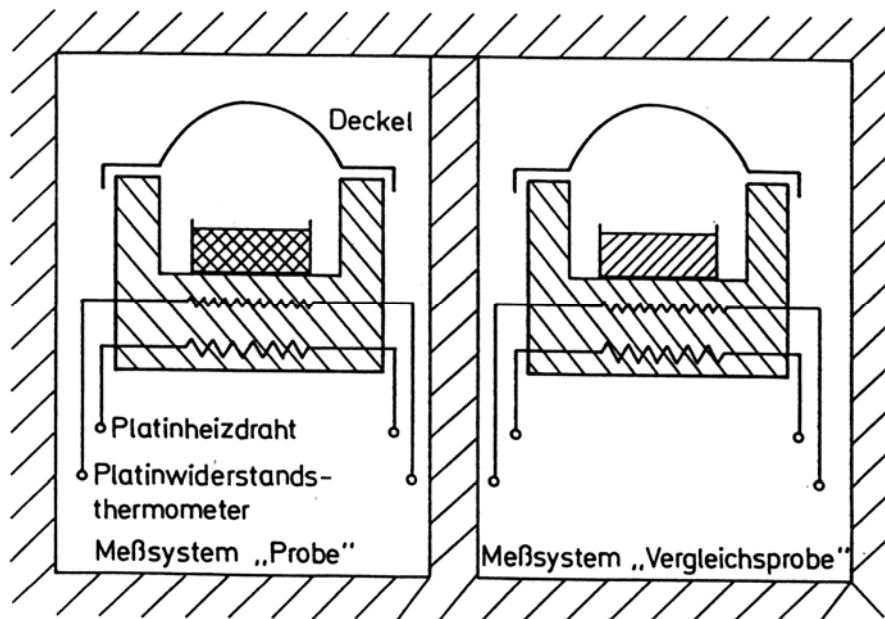


Abb. 3 : Prinzip einer DSC-Zelle (Perkin Elmer)

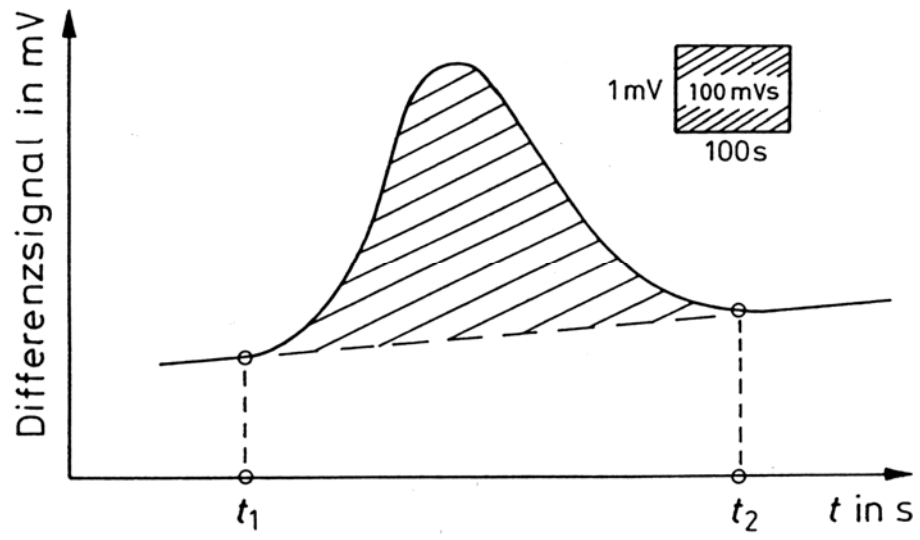


Abb. 4 : Thermogramm des Schmelzvorgangs eines Polymers

1.3.2 Beispiele thermischer Umwandlungen und ihre Auswertung

a) Der Glasübergang von amorphen Polymeren

Erwärmt man ein amorphes Polymer in den Bereich seiner Glastemperatur, so werden ab T_g gekoppelte Segmentbewegungen (30 - 50 Kettenglieder), sog. Mikrobrownsche Bewegungen möglich, die im Glaszustand eingefroren waren. Diese Änderung der Bewegungsmöglichkeiten spiegelt sich in einer Änderung der Wärmekapazität C_p wider, die im Kalorimeter registriert werden kann. Wie Abb. 5 zeigt, erhält man eine Stufe im Thermogramm.

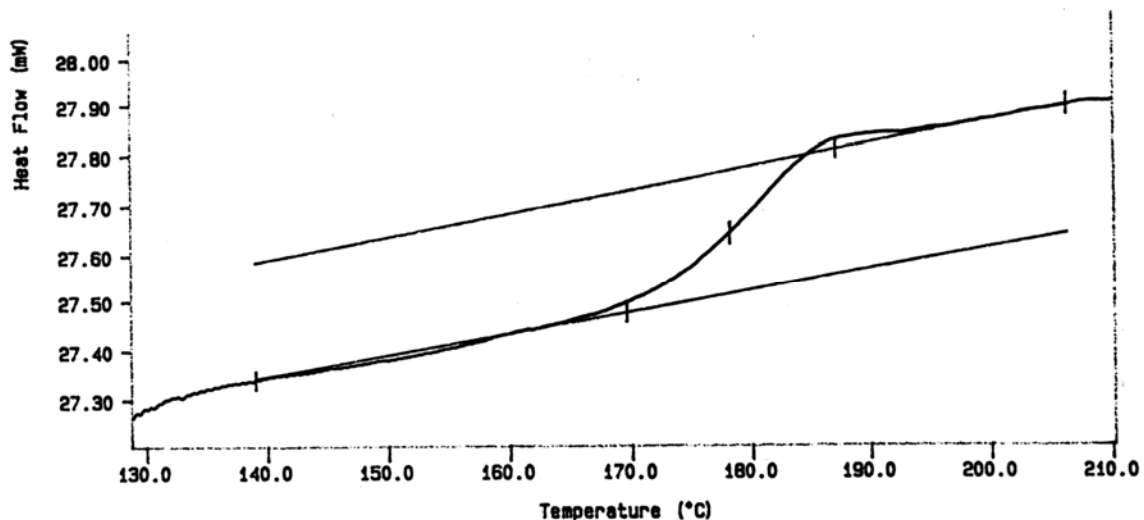


Abb. 5 : Glasstufe eines amorphen Polymers

Existieren in einem Polymer verschiedenen Arten von Segmenten, wie z.B. in einem Blockcopolymer, so treten unter Umständen auch verschiedene, voneinander unabhängige Glaspunkte auf.

b) Der Schmelzvorgang von teilkristallinen Polymeren

Teilkristalline Polymere zeigen normalerweise einen lamellenförmigen Aufbau (Faltkristalle). Diese Lamellen sind inklusive der amorphen Bereiche, in denen sich die Ketten rückfalten, nur $\sim 60 - 300 \text{ \AA}$ dick (Langperiode L). Das führt zu einer hohen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, ganz im Gegensatz zu einem unendlich ausgedehnten Idealkristall. Somit liegt der Schmelzpunkt T_m von Polymeren immer unter dem sog. Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 des entsprechend unendlich ausgedehnten Kristalls, da der Beitrag der Grenzflächenenergie (Lamellenoberfläche) zum chemischen Potential der Kristalle eine Schmelzpunktserniedrigung $\Delta T = T_m^0 - T_m$ bewirkt.

Für den Idealkristall gilt:

$$T_m^0 = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0}$$

Für teilkristalline Polymere ist der Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und der variablen Größe, nämlich der Kristallitdicke l (Dicke der Lamellen ohne die amorphen Faltungsbereiche) durch die Thomsongleichung gegeben:

$$T_m = T_m^0 \cdot \left(1 - \frac{2\sigma}{\rho_c \cdot \Delta H_m^0 \cdot l}\right)$$

In dieser Gleichung ist σ die Grenzflächenspannung der Lamellendeckfläche, ΔH_m^0 die spezifische Schmelzenthalpie und ρ_c die Dichte der kristallinen Bereiche.

Für den Schmelzvorgang eines teilkristallinen Polymers bedeutet dies: Je „dicker“ und damit je größer die kristallinen Bereiche, desto höher ihr Schmelzpunkt. Da aber die kristallinen Bereiche eines Polymers eine mehr oder weniger breite Kristallitdickenverteilung besitzen, ist auch kein scharfer Schmelzpunkt zu erwarten, sondern ein breiter Schmelzbereich, wobei zunächst die kleinen Kristallite aufschmelzen.

Dies führt zu dem Problem der Definition des Schmelzpunkts eines Polymers. Im allgemeinen wird als Schmelzpunkt einer Polymerprobe das Maximum des endothermen Peaks der dW / dt Kurve angesehen, weil bei dieser Temperatur die meisten Kristallite aufschmelzen.

c) Bestimmung des Kristallisationsgrades α aus der Schmelzenthalpie

Mit Hilfe der DSC kann auf einfache Weise der Kristallisationsgrad α eines teilkristallinen Polymers bestimmt werden. Dabei bedient man sich folgendes Zusammenhangs:

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

ΔH_m kann durch Ermitteln der Fläche unter der Schmelzkurve nach vorhergegangener Eichung der DSC gewonnen werden. ΔH_m^0 ist direkt nicht bestimmbar, da Polymere wie schon erwähnt nicht vollständig kristallin vorliegen können. Selbst Niederdruckpolyethylen, praktisch ohne Verzweigung, läßt dies nicht zu (α maximal 95 %). Deshalb muß auf den Idealfall extrapoliert werden. Bei PE werden z.B. die Werte von linearen Alkanen $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ auf $n = \infty$ (Auftragung ΔH gegen $1/n$) extrapoliert.

d) Rekristallisation / Tempern

Bei der experimentellen Bestimmung des Schmelzpunktes müssen Rekristallisations- und Reorganisationseffekte beachtet werden. Bei der Rekristallisation handelt es sich um einen Tempereffekt, bei dem sich die am Anfang vorhandenen relativ kleinen Kristallite ohne Vergrößerung des Kristallisationsgrades (durch Aufschmelzen und Rekristallisation) zu größeren Kristallen umwandeln. Dies führt zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes. Ein Reorganisationseffekt ist die Nachkristallisation, bei der sich der Kristallisationsgrad α nachträglich um oft über 10 % erhöht. Diese ist jedoch im Vergleich zur Rekristallisation relativ langsam. Infolge dieser beiden Effekte ist eine genaue Ermittlung des Schmelzpunktes einer gegebenen Probe problematisch und nur bei schneller Aufheizrate möglich. Diese Umwandlungen führen auch zu Fehlern bei der Bestimmung der Schmelzenthalpie und damit auch des Kristallisationsgrades.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob kristallisationsfähige Polymere im Bereich der Schmelztemperatur und der Schmelze überhaupt noch thermisch beständig sind. So sind neben den oben angesprochenen physikalischen Effekten verschiedene chemische - in der Regel exotherme - Nebenreaktionen denkbar, wie z.B. bei teilkristallinen Polyurethanen, die in solchen Fällen in Betracht gezogen werden müssen.

2. Experimentelles

Die folgende Tabelle zeigt die Meßbedingungen für die zu untersuchenden Proben :

Messung Nr.	Probe	Probenmenge [mg]	Starttemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Heizrate [K/min]
1	Indium	5.525	130	170	10
2	Indium	5.525	170	140	10
3	PE 1810		50	170	10
4	PE 4261		50	170	10
5	PE 6031		50	170	10
6	at - PS		30	170	20
7	it - PS		50	270	10
8	PET unverstr.		30	300	20
9	PET verstr.		30	300	20

Dichten:

PE 1810: 0.920 g/cm³

PE 4261: 0.950 g/cm³

PE 6031: 0.973 g/cm³

Schmelzenthalpien ΔH_m^0 :

Indium: 28.2 J/g

PE: 292.9 J/g

it - PS: 86.8 J/g

$T_{\text{onset}}(\text{Indium}) = 156.6 \text{ }^\circ\text{C}$

3. Auswertung

1) Die erhaltenen Meßdaten (Schmelz- und Glaspunkte, Übergangsenthalpien) sind anhand einer Tabelle übersichtlich darzustellen. Die Temperaturwerte werden anhand der Abweichung des gemessenen Indium-Onsets vom Literaturwert linear korrigiert. Die Enthalpiewerte werden dagegen mittels eines Faktors (Soll / Ist) multiplikativ korrigiert.

2) Diskutieren sie kurz die Aufheiz- und Abkühlkurve des Indiums.

3) Für die 3 PE - Proben ist der Kristallisationsgrad α aus den Übergangsenthalpien zu bestimmen.

Leiten Sie folgende Beziehung her: $\rho^{-1} = \rho_a^{-1} + \alpha (\rho_c^{-1} - \rho_a^{-1})$

ρ = Dichte der PE - Probe

ρ_a = Dichte der amorphen Bereiche

ρ_c = Dichte der kristallinen Bereiche

Bestimmen Sie mit Hilfe obiger Gleichung ρ_a und ρ_c von PE.

Die Kurven der drei PE - Proben sind vergleichend zu diskutieren.

4) Diskutieren Sie kurz die Meßergebnisse für it - PS und at - PS.

Bestimmen Sie den Kristallisationsgrad von it - PS.

5) Diskutieren Sie kurz die Meßergebnisse für die PET - Proben.

4. Fragen

Isotaktisches Polypropylen kristallisiert in einer „3₁ - Helix“. Welche Bedeutung haben die Koeffizienten? (Polybuten : 8₅ - Helix)

Nennen sie Möglichkeiten zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen und isotaktischem Polystyrol!

Welchen Einfluß hat der Kristallisationsgrad von Polymeren auf die mechanischen Eigenschaften?

Wie könnte die Festkörperstruktur von Blockcopolymeren aussehen, die aus kristallisierbaren und nicht kristallisierbaren Sequenzen aufgebaut sind (z.B. PE - PS - PE)?

Wie kann man solche Blockcopolymeren herstellen?

Was für besondere mechanische Eigenschaften besitzen sie?

Schreckt man eine Schmelze eines prinzipiell kristallisierbaren Polymers ab, so erhält man im Normalfall ein Polymerglas. Welche Methoden gibt es, dieses Glas in einen teilkristallinen Zustand zu überführen?

Statische Lichtstreuung

Aufgabenstellung

Zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse und des Trägheitsradius eines Polymeren wird das Streuverhalten einer Polymerlösung ($30^\circ < \vartheta < 150^\circ$) unter Verwendung eines He/Ne-Lasers ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) und eines Goniometers winkelabhängig untersucht.

Literatur

- 1) Grundvorlesung Makromolekulare Chemie
- 2) H.G. Elias, Kap. 8.5
- 3) M.B. Huglin, „Topics in Current Chemistry 77, 143 (1978)

Inhalt

1. Einführung

2. Lichtstreuung

2.1 Statische Lichtstreuung

2.2 Dynamische Lichtstreuung

2.3 Theta-Temperatur

2.4 Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius

3. Versuchsdurchführung

3.1 Meßanordnung

3.2 Aufgabe und Auswertung

4. Fragen

1 Einführung

Das Phänomen der Lichtstreuung ist durch zahlreiche alltägliche Beobachtungen, wie z.B. die blaue Farbe des Himmels, Gegenwart von Staub in einem Lichtstrahl, bekannt. Unter Ausnutzung dieses Phänomens erlaubt die statische Lichtstreuung als Absolutmethode die Bestimmung des Gewichtsmittelwertes des Molekulargewichts M_w von Polymeren. Daneben können aus Lichtstreuungsmessungen auch noch Informationen über Form und Größe der Polymermoleküle in Lösung sowie thermodynamische Eigenschaften erhalten werden.

2 Lichtstreuung

2.1 Statische Lichtstreuung

In der statischen Lichtstreuung wird die über einen gewissen Zeitraum gemittelte Streuintensität einer Lösung bei verschiedenen Winkeln gemessen. Hieraus lassen sich das mittlere Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius $[R_g^2]$ und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmen.

Trifft das oszillierende elektromagnetische Feld des Primärstrahls auf Teilchen in einer Lösung, so werden in den Elektronenhüllen der Moleküle oszillierende Dipole induziert, die ihrerseits elektromagnetische Strahlung in alle Richtungen aussenden. Die Wellenlänge des Streulichts stimmt dabei mit der des Primärstrahles überein. Als Folge dieser Lichtstreuung wird der Weg des Lichtes in einem stark streuenden Medium als schwach leuchtender Strahl sichtbar (Tyndall Effekt). Tyndall, der 1871 dieses Phänomen systematisch untersuchte, beobachtete, daß der Effekt bei Verwendung von blauem Licht wesentlich stärker ist als bei rotem Licht.

Rayleigh, der sich wenige Jahre nach Tyndall mit der Lichtstreuung beschäftigte, fand unter der Annahme regellos im Raum verteilter Moleküle nach der Maxwell Theorie der Elektrodynamik, daß die Streuintensität kleiner Moleküle (das Verhältnis der Intensitäten des gestreuten und des einfallenden Lichts) der Beziehung folgt:

$$(2-1) \quad R(\Theta) = \frac{I r^2}{I_0} = \frac{8\pi^2}{\lambda_0^4} \sum_{k=1}^{\infty} N_k \alpha_k^2 (1 + \cos^2 \Theta)$$

mit R: Rayleighverhältnis (abhängig von Winkel θ)

I: Intensität des gestreuten Lichts

I_0 : Intensität des Primärlichts

r: Abstand zwischen Detektor und Streuvolumen

λ_0 : Wellenlänge des Primärlichts im Vakuum

N_k : Anzahl der Streuzentren

α_k : Polarisierbarkeit des Streuzentrums k

θ : Winkel zwischen Primärstrahl und gestreutem Strahl

Bei Verwendung von vertikal polarisiertem Laserlicht wird die Streuintensität winkelunabhängig und der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \theta)$ nimmt den Wert 2 an. Man beachte, daß die Intensitäten aber nur in relativen Einheiten gemessen werden können. Daher hat man in besonders sorgfältig gebauten und vermessenen Lichtstreugeräten die Absolutstreuung einiger reinen Flüssigkeiten bestimmt. Diese Flüssigkeiten, wie z.B. Toluol oder Benzol, verwendet man als Streustandard und kann mit ihrer Hilfe aus Messungen mit einem beliebigen Lichtstreugerät die absolute Streuintensität anderer Flüssigkeiten und Lösungen ermitteln. Zur Bestimmung des Rayleighverhältnis benutzt man dabei folgende Formel:

$$(2-2) \quad R(\Theta) = \frac{I_{\text{Lösung}} - I_{\text{Lösungsmittel}}}{I_{\text{Standard}}} \cdot RR_{\text{Standard}}$$

mit RR_{Std} : Absolutstreuung des Standards

Dabei elimiert man alle geräteabhängigen Parameter, wie z.B. den Abstand r, die Primärintensität des Laserstrahles oder die Größe des Streuvolumens.

Nach der Fluktuationstheorie von Einstein und Smoluchowski werden Schwankungen in der Polarisierbarkeit α in einer Flüssigkeit oder Lösung auf Dichte- und Konzentrationsschwankungen durch thermische Bewegungen zurückgeführt. Zur Streuung tragen nur Volumenelemente bei, die sich in ihrem Brechungsindex von der Umgebung unterscheiden. Für kleine Teilchen ergibt sich:

$$(2-3) \quad R(\Theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \frac{c}{\left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)} \right]$$

mit N_L : Loschmidtsche Zahl

ρ, ρ_0 : Dichte der Lösung, des Lösungsmittels

n, n_0 : Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels

R : Gaskonstante

T : absolute Temperatur in K

β : isotherme Kompressibilität

M_0 Molmasse des Lösungsmittels

c : Konzentration der gelösten Substanz

$\Delta\mu$: Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel

$\left(\frac{dn}{dc} \right)$ Brechungsindexinkrement (nach der Konzentration)

$\left(\frac{dn}{d\rho} \right)$ Brechungsindexinkrement (nach der Dichte)

In Gleichung (2-3) tragen zwei Anteile zum Rayleighverhältnis bei. Der erste Summand gibt den Streubeitrag durch Dichteschwankungen, der zweite Summand den Streubeitrag durch Konzentrationsschwankungen in der Lösung an. Für verdünnte Lösungen kann angenommen werden, daß sich die Dichteschwankungen des reinen Lösungsmittel nicht von denen des Lösungsmittels in der Lösung unterscheidet. Damit ergibt sich für die Streuung durch die gelöste Substanz:

$$(2-4) \quad R(\Theta) = R(\Theta)_{\text{Lösung}} - R(\Theta)_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTM_0 c}{\rho_0 \left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)}$$

Die Änderungen des chemischen Potentials mit der Konzentration können durch Änderungen des osmotischen Drucks mit der Konzentration ausgedrückt werden:

$$(2-5) \quad -\left(\frac{d\Delta\mu}{dc}\right) = \frac{M_0}{\rho_0} \left(\frac{d\Pi}{dc}\right)$$

mit π : osmotischer Druck.

Entwickelt man den osmotischen Druck in einer Virialreihe nach der Konzentration

$$(2-6) \quad \left(\frac{d\Pi}{dc}\right) = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots\right)$$

mit A_2, A_3 : Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks

und setzt (2-5) und (2-4) ein, so ergibt sich nach Umformen:

$$(2-7) \quad \frac{Kc}{R(\Theta)} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots\right)$$

$$\text{mit } K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc}\right)$$

M: Molmasse des gelösten Stoffes

Gleichung (2-7) gilt für kleine, punktförmige Teilchen, die regellos im Lösungsmittel verteilt sind und sich deshalb wie punktförmige Dipole verhalten. Betrachtet man aber Polymere, deren Abmessungen im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes nicht mehr vernachlässigbar sind (größer als $\lambda/20$), so kommt es zur Interferenz der an mehreren Einzelstreucentren eines Polymermoleküls gestreuten kohärenten Lichtwellen.

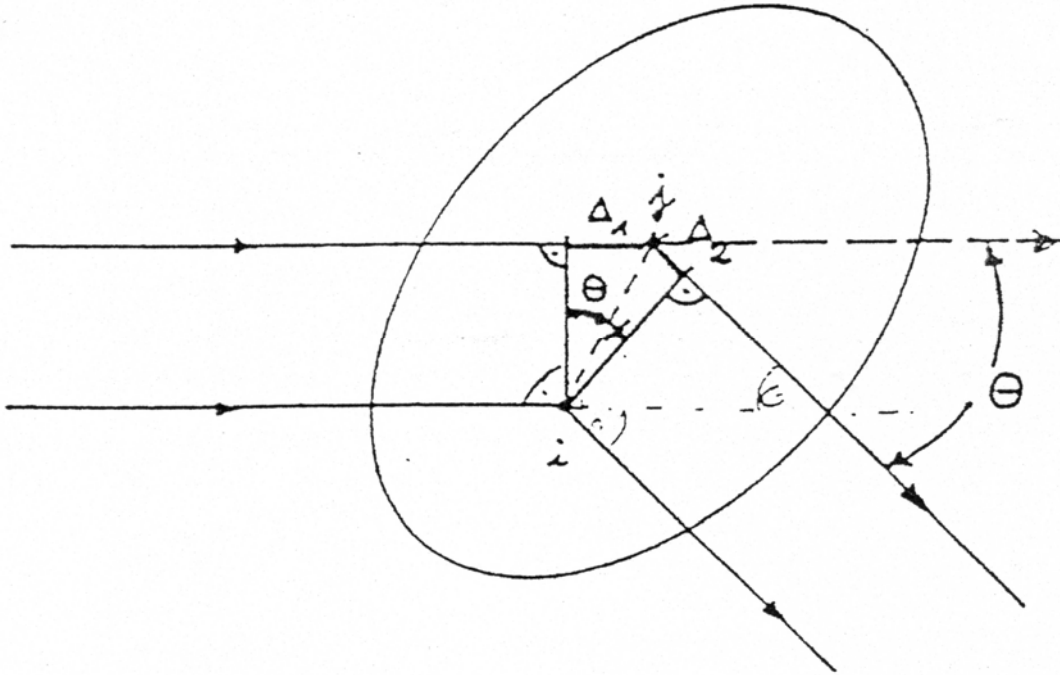


Abbildung 2-1: Die Phasenverhältnisse bei zwei an den Punkten i und j gestreuten Wellen an einem großen Teilchen.

Diese Interferenz führt zu einer Abschwächung der beobachteten Streuintensität in Abhängigkeit von Streuwinkel θ . Bei Molekülen mit Abmessungen kleiner als $\lambda/2$ wird man also eine mit zunehmendem Beobachtungswinkel θ stetig abnehmende Streuintensität erwarten. Sind die Abmessungen größer, dann kommt es zu Minima in der Streuintensität. Beim Winkel $\theta = 0^\circ$ kann man das Ergebnis mittels der Rayleigh-Theorie interpretieren (bei $\theta = 0^\circ$ kann man nicht messen, da hier die Intensität des ungestreuten Primärstrahls die der Streustrahlung bei weitem übersteigt).

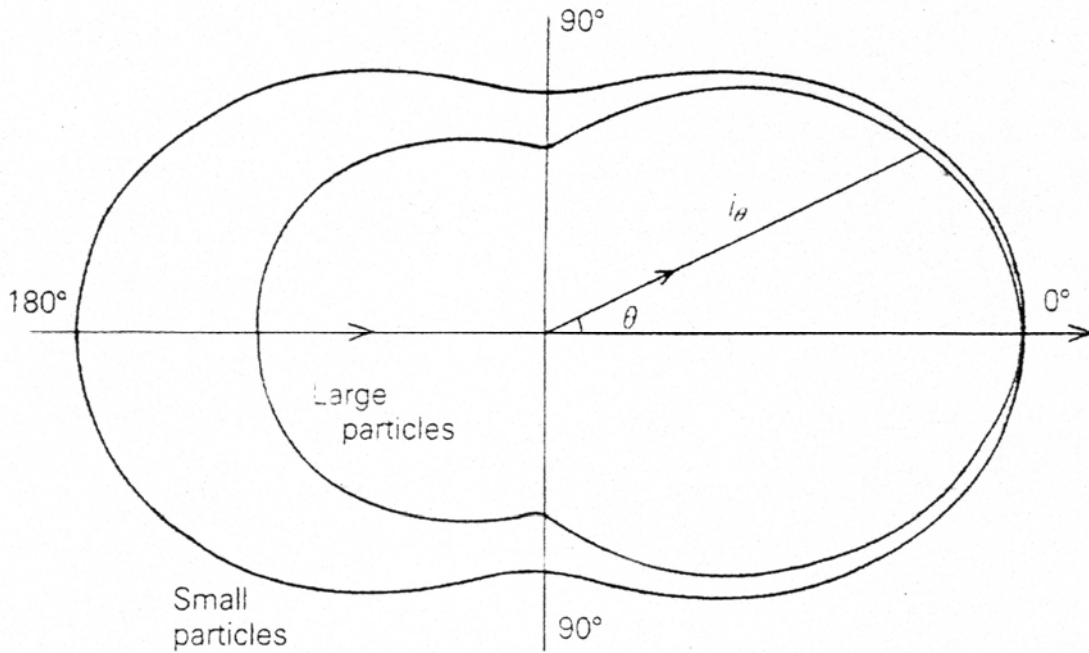


Abbildung 2-2: Intensität des Streulichts bei verschiedenen Winkeln. Die äußere Verteilung erhält man durch kleine isotrope Streumoleküle in verdünnter Lösung. Die innere Verteilung entstammt von sehr vielen größeren Partikeln.

Bei Abbildung 2-2 ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich das wirksame Streuvolumen mit dem Beobachtungswinkel ändert. Man erhält somit eine eingedrückte Ellipse als Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Winkel. Führt man eine $\sin(\theta)$ - Korrektur für das Streuvolumen (schematisch in Abbildung 2-3 gezeigt) von kleinen isotropen Streumolekülen durch, ergibt sich ein kreisförmiger (winkelunabhängiger) Verlauf für die Streuintensität.

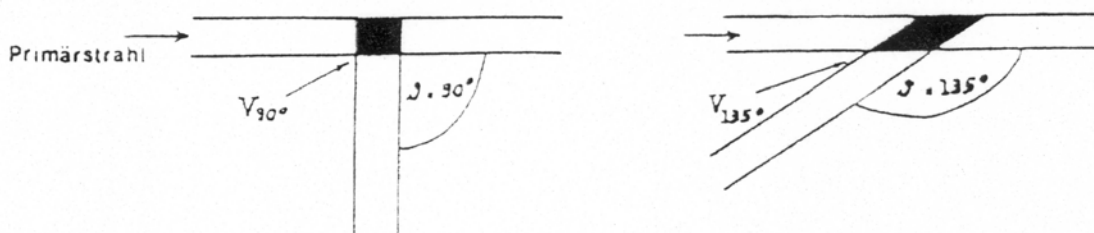


Abbildung 2-3: Änderung des wirksamen Streuvolumens mit dem Beobachtungswinkel

Der Winkelabhängigkeit der Streuintensität von großen Teilchen wird nun durch Einführung des Formfaktors $P(q)$ Rechnung getragen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß infolge der Temperaturbewegung jede Orientierung im Raum möglich ist und von einem Teilchen in sehr kurzen Zeitabständen (weniger als 10^{-3} sec) durchlaufen wird. Es ist daher ein Mittelwert der

Streuintensität über alle möglichen Orientierungen und Abstände zu betrachten. Die derart gemittelte Streuintensität folgt der Abhängigkeit:

$$(2-8) \quad P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle$$

$$\text{mit } q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad \text{Betrag des Streuvektors}$$

N: Anzahl der intramolekularen Streuzentren

$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$: Abstand der Streuzentren i und j

n: Brechungsindex des Lösungsmittels

Durch Integration über die Raumkoordinaten $\phi = 0$ bis 2π und $\theta = 0$ bis π mittelt man über alle möglichen Orientierungen:

$$(2-9) \quad P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle$$

Formel (2-9) enthält nun nur noch Beiträge der Abstände innerhalb eines Teilchens und keine komplexen Zahlen mehr. Der Formfaktor, welcher von der geometrischen Gestalt der streuenden Teilchen abhängt, läßt sich für kleine Werte von q in einer Reihe entwickeln (Abbruch nach dem 2. Glied):

$$(2-10) \quad P(q) = 1 - \frac{q^2}{3!N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle + \dots$$

Der quadratische Trägheitsradius wird definiert durch:

$$(2-11) \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle$$

mit r_i : Abstand der Streuzentrums i von Schwerpunkt des Teilchens

Einsetzen von (2-11) in (2-10) liefert für eine Teilchensorte (Polydispersität = 1) Gleichung (2-12)

$$(2-12) \quad P(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle + \dots$$

Die Polydispersität bei Polymeren geht sowohl in den Formfaktor und damit auch in das Trägheitsradienquadrat ein und ergibt für letzteres:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_i m_i M_i}$$

mit $\langle R_g^2 \rangle_z$ z-Mittel des Trägheitsradienquadrats

$\langle R_g^2 \rangle_i$ Trägheitsradienquadrat des i-ten Teilchens

m_i : Masse des i-ten Teilchens

M_i : Molekulargewicht des i-ten Teilchens

Gleichung (2-7) wird damit zu

$$(2-13) \quad \frac{Kc}{R(\Theta)} = \left(\frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right)$$

wobei es sich um die gemessenen Molmassen um ein Gewichtsmittel handelt, wie man zeigen kann.

Der Formfaktor nimmt in den meisten Fällen mit steigendem Winkel stetig ab; lediglich Kugeln und Ellipsoide zeigen schwach ausgeprägte Intensitätsminima bei größeren Winkeln. Diese Streufunktion läßt sich für verschiedene Teilchenformen berechnen. Durch Vergleich mit experimentellen Werten lassen sich so Aussagen über die Teilchenform machen.

Abbildung 2-4 zeigt schematisch die Abhängigkeit eines Formfaktors vom Streuwinkel.

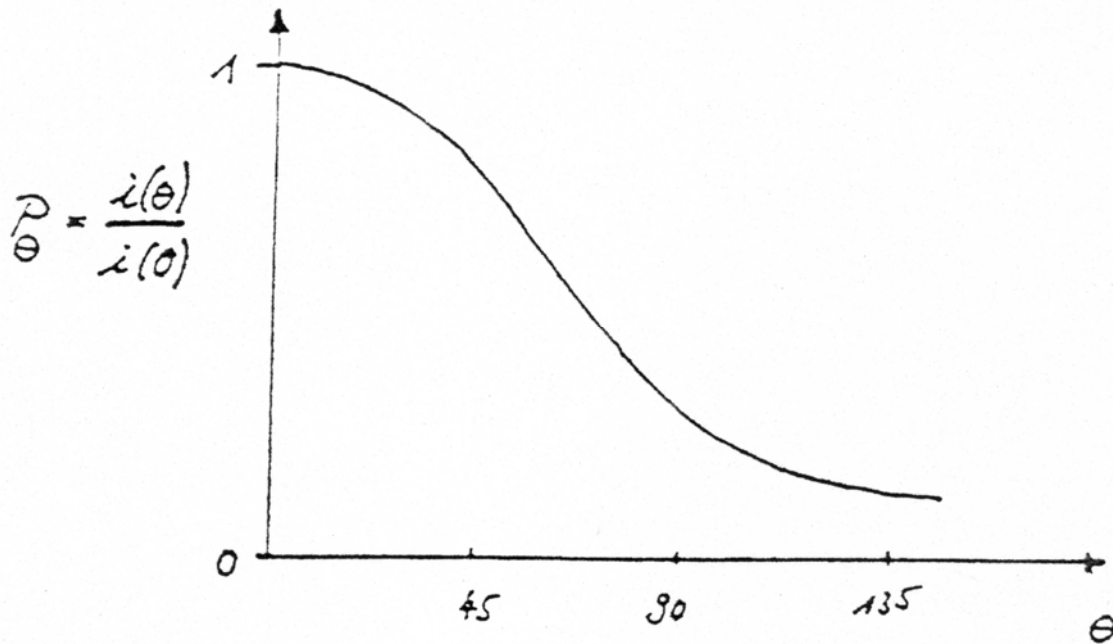


Abbildung 2-4: Verlauf eines Formfaktors $P(\theta)$ als Funktion des Streulichtwinkels θ

Aus (2-13) und (2-12) unter Verwendung von $\frac{1}{1+x} \cong 1-x$ bzw. $\frac{1}{1-x} \cong 1+x$ ergibt sich die Zimm-Gleichung

$$(2-14) \quad \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right) + 2A_2 c + \dots$$

mit der durch Auftragung von $\frac{kc}{R(\theta)}$ gegen $q^2 + kc$ mit dem Spreizfaktor k und Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z -Mittel des Trägheitsradienquadrats und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmt werden können.

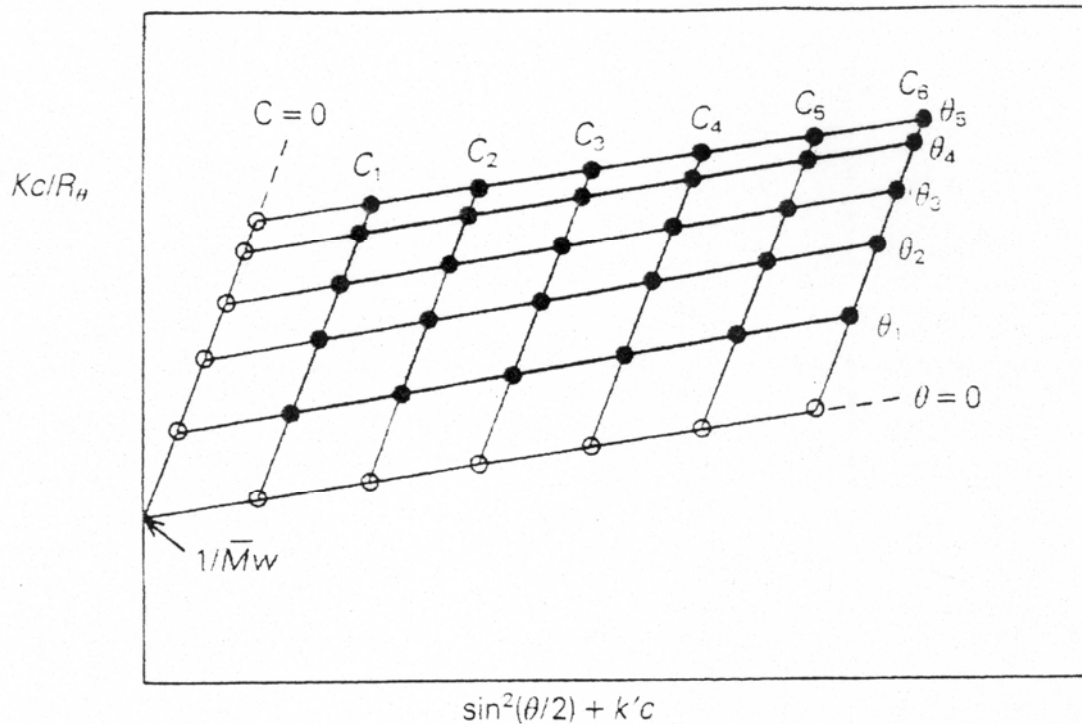


Abbildung 2-5: Auftragung nach Zimm; -●- entsprechen den experimentellen Daten, -○- den extrapolierten Werten

2.2 Dynamische Lichtstreuung

Anmerkungen: In der dynamischen Lichtstreuung wird die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, welche durch thermische Bewegungen der Teilchen hervorgerufen wird, monitorisiert. Durch Autokorrelation der Streuintensität gewinnt man Informationen über die Teilchenbewegung, die sich im Diffusionskoeffizienten ausdrücken. Meßgröße ist die Autokorrelationsfunktion (AKF) der Streuintensität

$$(2-15) \quad g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = A + B \cdot \exp(-q^2 Dt)$$

mit der Zeit $t = n\pi$, wobei n die Anzahl der Meßkanäle und π der Zeitabstand zwischen zwei Kanälen ist. Daraus kann man durch Berechnung den z-gemittelten Diffusionskoeffizienten erhalten und hieraus wiederum den kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius.

$$(2-16) \quad R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z}$$

2.3 Theta - Temperatur

Die Virialkoeffizienten hängen unmittelbar mit dem chemischen Potential zusammen und enthalten somit einen Anteil der Verdünnungsenthalpie und der Verdünnungsentropie. Beide Größen können nach dem Gesetz der Thermodynamik aus der Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten A_2 bestimmt werden. Ein besonderer Fall tritt dann ein, wenn sich Enthalpie- und Entropieanteil gerade kompensieren. Dann wird $A_2 = 0$ (nicht jedoch gleichzeitig $A_3 = 0$!), und die Lösung verhält sich scheinbar wie eine ideale Lösung. Demgegenüber ist eine wirklich ideale Lösung durch das Verschwinden der Verdünnungsenthalpie und der Verdünnungsentropie charakterisiert und nicht nur durch die Kompensierung zweier an sich großer Werte. In einigen Lösungsmitteln kann lediglich durch eine Temperaturänderung der pseudoideale Zustand mit $A_2 = 0$ realisiert werden. Diese Temperatur wird nach Flory Thetatemperatur genannt und das entsprechende Lösungsmittel Thetalösungsmittel. Der Thetapunkt ist in der Polymerchemie von großer Bedeutung, da sich zwei entgegengesetzte große Beiträge kompensieren und somit keine Störung der Polymerstruktur im Raum bewirken. Die am Thetapunkt ermittelte räumliche Struktur oder Gesamtkonformationsbilanz wird die ungestörte Dimension eines Polymeren genannt.

2.4 Molekulargewichtsabhängigkeit von $\langle R_g^2 \rangle_z$

Die Größe des Trägheitsradius ist ohne vorherige Kenntnis der Molekülgestalt meßbar. Die Trägheitsradienquadrate hängen jedoch für verschiedene Molekülformen in charakteristischer Weise von der Teilchenmasse M ab. In einem weiten Molekulargewichtsbereich läßt sich die Molekulargewichtsabhängigkeit durch die folgende Beziehung beschreiben

$$(2-17) \quad \left\langle R_g^2 \right\rangle_z = K \cdot M^a$$

$$(2-18) \quad \log\left(\left\langle R_g^2 \right\rangle_z\right) = \log K + a \cdot \log M$$

Der Exponent a hat für die verschiedenen Gestalten charakteristische Werte:

a = 2 Stäbchen

a = 1 ungestörtes statistisches Knäuel (Theta Bedingungen)

a = 2/3 kompakte Kugel

Wie bereits erwähnt, können die Dimensionen eines Molekülknäuels durch thermodynamische Wechselwirkungen leicht eine Störung erfahren. Mit zunehmendem 2. osmotischen Virialkoeffizienten wird das Molekülknäuel expandiert; gleichzeitig ändert sich der Exponent a, im Bereich $1 \leq a \leq 1.20$. Bei der Thetatemperatur ist $a = 1$, sofern keine zu hohe Rotationshinderung bei der Drehung der einzelnen Kettenglieder um die einzelnen Bindungen vorliegt.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Meßanordnung

Zur Messung der Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel benutzt man eigens für diesen Zweck konstruierte Streulichtphotometer. Wegen der hohen Lichtintensität, der geringen Divergenz des Lichtes und der hohen Stabilität der räumlichen Lage des Lichtstrahls werden bei Streuexperimenten vermehrt Laser als Lichtquelle eingesetzt, was die Bestimmung auch kleinerer Molmassen (gleich kleinere Streuintensitäten) erlaubt.

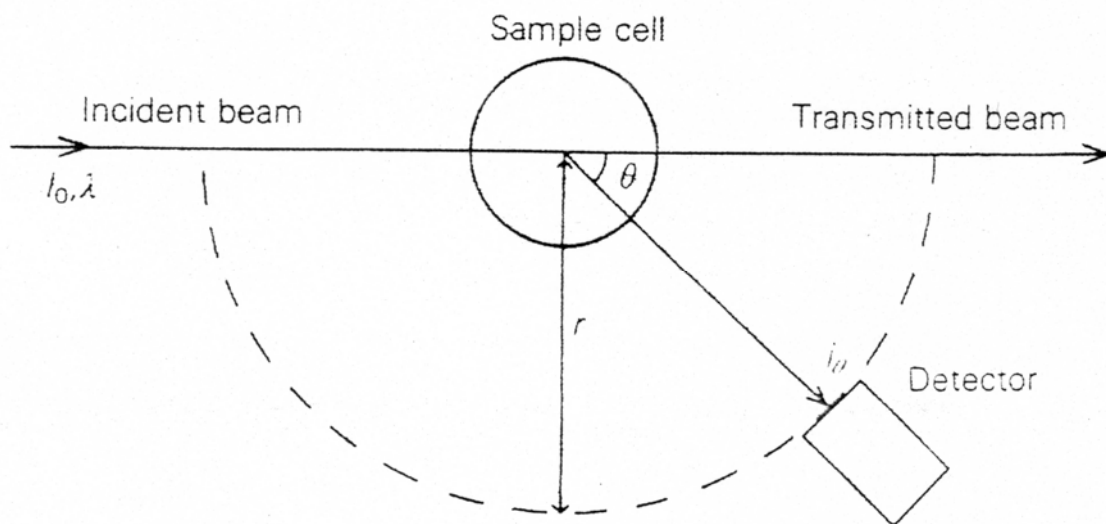


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Lichtstreuungsanlage mit einfallendem Strahl I_0 , gestreuten Strahl I_θ und Streuwinkel θ

Die Detektion des Streulichts erfolgt mit einem Photomultiplier (PMT). Die gesamte Sekundäroptik wird zur Messung der Winkelabhängigkeit der Streuintensität um das Zentrum gedreht; die dabei auftretende Änderung des wirksamen Streuvolumens und somit der Streulichtintensität wird rechnerisch kompensiert und muß nicht weiter berücksichtigt werden.

3.2 Aufgabe und Auswertung

Aus Streulichtmessungen soll das Molekulargewicht (Gewichtsmittel), der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 und der Trägheitsradius R_g einer Polystyrolprobe bestimmt werden. Dazu wird bei 20° C in einem 100 ml Meßkolben eine Lösung bekannter Einwaage der Polystyrolprobe in Toluol hergestellt. Von dieser Stammlösung werden jeweils 5, 10, 15, 20 und 25 ml entnommen und jeweils auf 25 ml in einem entsprechenden Meßkolben aufgefüllt. Diese Lösungen werden zur Entfernung von Staubteilchen durch einen 0.2µm Filter in ein im Acetonbrunnen von Staub befreites Schnappdeckelgläschen überführt. Jede Probe wird dreimal in ein Schnappdeckelgläschen und beim vierten Mal in eine zylindrische Quarzküvette filtriert, die zuvor ebenfalls im Acetonbrunnen gereinigt wurde. Weiterhin wird eine Küvette mit reinem, ebenfalls viermal filtriertem Lösungsmittel befüllt. Nach dem Filtrieren werden die Luerspritze und die Meßkölbchen zuerst mit Toluol und danach mit Aceton gespült und getrocknet. Anschließend wird jede Küvette auch außen sorgfältig von Staub befreit und in den Lichtstreumeßtopf eingesetzt. Desweiteren wird bei Bedarf auch eine unbekannte Probe vermessen.

Zur graphischen Auswertung dient die Streulichtgleichung in der Form (2-14), wobei die Glieder A mit $n > 2$ unberücksichtigt bleiben. M_w und R_g können also durch Extrapolation auf $c = 0$ bestimmt werden. Die Extrapolation auf den Winkel $\theta = 0$ liefert ebenfalls M_w und zusätzlich A_2 . Um nun nicht für jede der beiden möglichen Extrapolationen eine getrennte Auftragung durchführen zu müssen, wird das Auftragungsverfahren nach Zimm durchgeführt (Abbildung 2-5). Dabei wird die Größe $\frac{Kc}{R(\theta)}$ gegen $q^2 + kc$ aufgetragen. Die Konstante k ist dabei so zu wählen, daß sich ein vernünftiger Zeichenmaßstab ergibt (z.B. $k = 100$). Der Zimmplot soll dabei auf Millimeterpapier gezeichnet und die erhaltenen Größen interpretiert werden. Auf eine ausführliche Theorie im Protokoll kann verzichtet werden. Hilfsgrößen (wie z.B. Brechungsindex des Lösungsmittels, Wellenlänge des Lasers, ...) werden am Versuchstag bekannt gegeben.

Wiederholen Sie für den Versuchstag die Grundtatsachen über Molekulargewichtsverteilungen und Mittelwerte; zeigen Sie, daß das bei der Lichtstreuung gemessene Molekulargewicht ein Gewichtsmittel ist. Wiederholen Sie ebenfalls die Grundlagen über den 2. osmotischen Virialkoeffizienten und den Trägheitsradius.

Membranosmometrie

Aufgabenstellung

Das Zahlenmittel der Molmassen eines eng verteilten Polystyrols ist aus einer Konzentrationsreihe membranometrisch zu bestimmen.

Literatur

- 1) H.G.Elias, Makromoleküle;
- 2) G.M. Barrow, Physikalische Chemie

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen

- 1.1. Der osmotische Druck
- 1.2. Meßmethoden
- 1.3. Osmotische Membranen

2. Versuch

- 2.1. Durchführung
- 2.2. Auswertung

3. Fragen zur Membranosmometrie

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Der osmotische Druck

Trennt man ein reines Lösungsmittel und eine Lösung durch eine semipermeable Membran, so tritt solange aus der reinen flüssigen Phase Lösungsmittel in die Lösung ein, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat (gleiche chemische Potentiale des Lösungsmittels in beiden Phasen). Damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann, muß sich eine Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen aufbauen, die dem osmotischen Druck entspricht.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sei p_2 der Druck, unter dem das reine Lösungsmittel steht und p_1 der Druck, unter dem die Lösung steht. Der osmotische Druck π ist die Druckdifferenz:

$$\pi = p_1 - p_2 \quad (1)$$

Wird dieser Druck auf die Lösung ausgeübt, so findet keine Wanderung von Lösungsmittelmolekülen gegen den Druck π mehr statt.

Das chemische Potential $\mu_{1(p_2)}$ des reinen Lösungsmittels beim Druck p_2 sei

$$\mu_{1(p_2)} = \mu_{1(p_2)}^o \quad (2)$$

und das des Lösungsmittels in der Lösung beim Druck p_1

$$\mu_{1(p_1)} = \mu_{1(p_1)}^o + RT \ln a_1 \quad (3)$$

(a_1 : Aktivität des Lösungsmittels)

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt dann

$$\mu_{1(p_1)} = \mu_{1(p_2)}$$

(4)

$$\mu_{1(p_2)}^o = \mu_{1(p_1)}^o + RT \ln a_1$$

oder umgeformt

$$\mu_{1(p_2)}^o - \mu_{1(p_1)}^o = RT \ln a_1 \quad (5)$$

Für die linke Seite gilt

$$\begin{aligned} \mu_{1(p_2)}^o - \mu_{1(p_1)}^o &= \int_{p_1}^{p_2} (\mu_1^o / p)_T dp = \int_{p_1}^{p_2} V_1 dp \\ &= V_1(p_2 - p_1) = -V_1 \pi \end{aligned} \quad (6)$$

(V_1 : partielles Molvolumen des Lösungsmittels in erster Näherung gleich dem Molvolumen angenommen)

Somit folgt aus (5) mit $\ln a_1 \approx \ln x_1$ (stark verdünnte Lösungen)

$$V_1 \pi = -RT \ln x_1 \quad (7)$$

(x_1 : Molenbruch des Lösungsmittels)

In einem Zweikomponentensystem läßt sich der Molenbruch des Lösungsmittels x_1 durch den Molenbruch der gelösten Substanz x_2 ersetzen:

$$V_1 \pi = -RT \ln(1 - x_2) \quad (8)$$

Nach Reihenentwicklung

$$V_1 \pi = RT(x_2 + 1/2 \cdot x_2^2 + 1/3 \cdot x_2^3 + \dots) \quad (9)$$

Vernachlässigen der höheren Potenzen in x_2 (verdünnte Lösungen) und unter Verwendung von

$$x_2 = c_2 \cdot V_1 / M_2 \quad (10)$$

(M_2 : Molmasse der gelösten Substanz)

was ebenfalls bei hoher Verdünnung erlaubt ist, erhält man

$$\pi = RT / M_2 \cdot c_2 \quad (11)$$

Diese Gleichung setzt ideales Lösungsverhalten voraus.

Die in der Praxis auftretende Abweichung von der Idealität berücksichtigt man durch die Einführung von Virialkoeffizienten:

$$\pi = RT(1 / M_2 \cdot c_2 + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots) \quad (12)$$

oder umgeformt

$$\pi / c_2 = RT(1 / M_2 + A_2 c_2 + \dots) \quad (13)$$

Eine Auftragung von π/c_2 gegen c_2 nach Gleichung (13) läßt nach Extrapolation auf die Konzentration $c_2 = 0$ die Molmassenbestimmung eines gelösten Stoffes zu:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} \quad (14)$$

Bei der Molmassenbestimmung von Polymeren werden Mittelwerte bestimmt. Als membran-osmotrisches Mittel erhält man (kolligative Eigenschaft!) das Zahlenmittel der Molmassen.

1.2. Meßmethoden

Die einfachste Meßmethode ist sicherlich die Anwendung des sog. Einkammer-Osmometers mit horizontaler Membran (Abb.1)

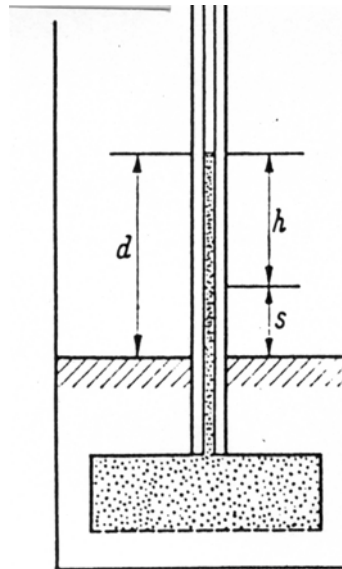


Abb.1: Einkammer-Osmometer

Man läßt so lange Lösungsmittel durch die Membran diffundieren, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Der osmotische Druck ergibt sich aus der Höhendifferenz Δh in den Kapillaren, der Dichte des Lösungsmittels (bzw. der Lösung ρ_{Lsg}) und der Erdbeschleunigung g .

$$\pi = \rho_{Lsg} \cdot \Delta h \cdot g$$

Bei diesem Vorgehen muß viel Lösungsmittel durch die Membran transportiert werden; folglich sind die Einstellzeiten für das Gleichgewicht sehr lang.

Bei einigen automatisch arbeitenden Membranosmometern wird der Nachteil der langen Einstellzeit dadurch vermieden, daß auf der Lösungsmittelseite der Membran ein Unterdruck angelegt wird, der über die Einfüllhöhe reguliert wird. Da auf diese Weise nur sehr wenig Lösungsmittelmoleküle durch die Membran permeieren müssen, um das Gleichgewicht

einzustellen, ist die Meßzeit entsprechend klein (15-30 min gegenüber einigen Stunden bzw. Tagen!).

Das im Versuch verwendete Osmometer ("Gonotec Elektrisches Membranosmometer") arbeitet nach einem anderen Meßprinzip (Abb.2). Es besteht aus einer Edelstahlmeßzelle, die durch eine semipermeable Membran geteilt ist. Unterhalb der Membran befindet sich das reine Lösungsmittel, das durch eine Kapillare mit einem elektronischen Druckmeßsystem verbunden ist. Die Oberseite der Membran kann mit Lösungsmittel oder Lösung gespült werden. Um einen konstanten hydrostatischen Druck über der Membran zu gewährleisten, wird die Flüssigkeit im Einfüllrohr durch eine Absaugvorrichtung auf ein konstantes Niveau gebracht. Zur Messung wird nun die Lösung in die obere Kammer eingefüllt. Das Lösungsmittel auf der Unterseite kann durch die Membran diffundieren. Es stellt sich daher in der unteren Zelle ein Unterdruck ein, der dem osmotischen Druck in der Oberzelle entspricht. Dieser Unterdruck wird mit dem elektrischen Druckmeßsystem gemessen. Die kurze Einstellzeit (ca. 15 min) wird dadurch erreicht, daß nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen durch die Membran permeieren müssen (für 1 cm Wassersäule ca. $1\mu\text{l}$!).

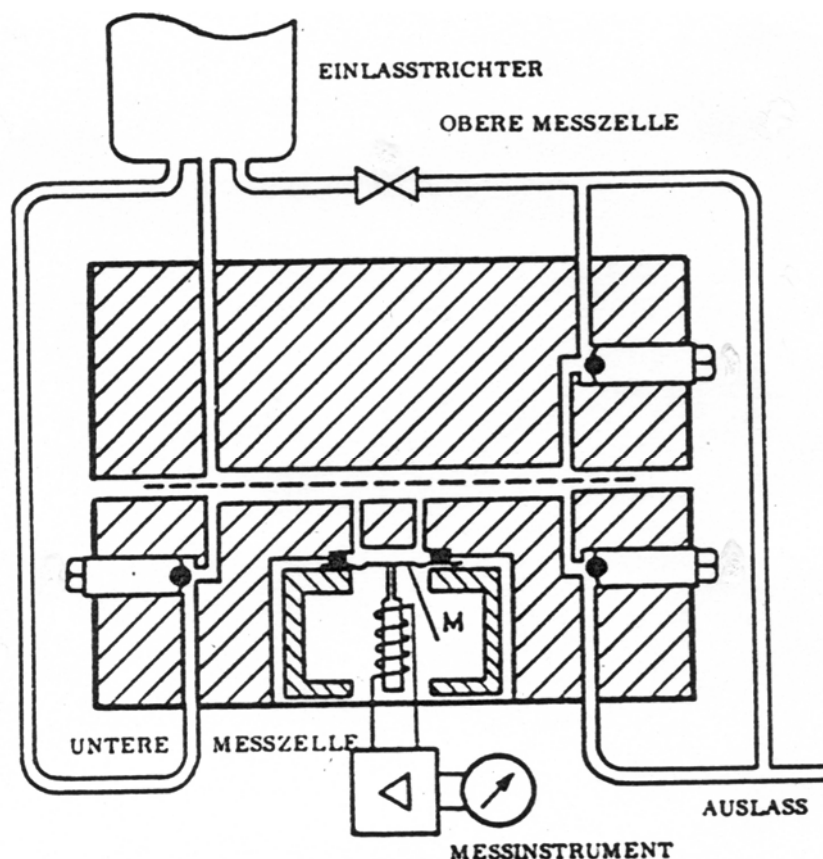


Abb.2: Aufbau des Membranosmometers

1.3. Osmotische Membranen

Die Membran ist der wesentlichste und zugleich heikelste Teil der Osmometrie. Eine ideale Membran müßte in der Lage sein, alle Polymeren vom Polymerisationsgrad 2 an zurückzuhalten, alle anderen Moleküle wie Monomere, Initiatorreste, Verunreinigungen, Nebenprodukte etc. ungehindert passieren zu lassen. Eine derartige Membran kann es nicht geben.

Alle gebräuchlichen Membranen weisen eine Durchlässigkeit für Polymere niedrigeren Polymerisationsgrades auf (Limitierung des Anwendungsbereiches!) übliche Membranen besitzen eine Grenze der Durchlässigkeit bei Molmassen von ca. 10.000 bis 50.000. Die meisten von ihnen sind Folien auf Cellulose-Basis („Gel-Cellophan“, Celluloseacetat). Durch eine Nachbehandlung lassen sich oft die Eigenschaften der Membran verändern. So ergibt eine Schrumpfung eine Verringerung des effektiven Porendurchmessers.

Glasmembranen besitzen eine hervorragende mechanische Stabilität, die Einstellzeiten der mit ihnen ausgerüsteten Osmometer sind aber sehr lang.

Die im Versuch verwendete Membran besteht aus regenerierter Cellulose.

2. Versuch

Chemikalien: Toluol p.a.
Polystyrol unbekannter Molmasse

Geräte: Gonotec Elektronisches Membranosmometer mit elektronischer
Steuereinheit
Meßkölbchen
Glasspritzen

2.1. Durchführung

Zunächst werden drei Lösungen der unbekanntes Polystyrolprobe in Toluol bereitet, deren Konzentrationen ca. 0,5, 1,0 und 1,5 Gew.% betragen sollten (Einwiegen von Proben und Lösungsmittel; 10 ml Meßkölbchen).

Dann muß das Gerät geeicht werden, d.h. es muß eine Beziehung geschaffen werden zwischen dem Schreiberausschlag und dem Druck, der auf die Meßeinrichtung einwirkt. Dies geschieht mit reinem Lösungsmittel. Ein mit der oberen Kammer verbundener Einfülltrichter wird an einer entsprechenden Vorrichtung um genau 10 cm höhenverstellt (2-3 mal wiederholen) und so die resultierende Differenz als Signal registriert. Aus der Dichte von Toluol und der Erdbeschleunigung läßt sich so die gesuchte Beziehung ableiten (Proportionalität ist voraussetzbar).

Danach werden zunächst die „Nulllinie“ bestimmt (reines Toluol), dann in aufsteigender Folge die drei Lösungen der unbekanntes Probe vermessen (je dreimal, bis zur Meßwertkonstanz). Anschließend wird noch ca. 2-4 mal mit reinem Toluol gemessen, um eine mögliche Drift der Nulllinie erkennen und mit einrechnen zu können. Bei allen Messungen beträgt die Temperatur in der Meßzelle 35 °C.

Eine detaillierte Anleitung zur Gewinnung eines Meßwertes liegt dem Versuch bei.

2.2. Auswertung

Die aus den gewonnenen Versuchsdaten berechneten reduzierten osmotischen Drücke π/c werden gegen c aufgetragen. Die Auswertung erfolgt nach Gl.13. Zu bestimmen sind das Zahlenmittel M_n der unbekanntes Polystyrolprobe sowie der zweite Virialkoeffizient A_2 (A_3 usw. sind zu vernachlässigen) des Polystyrols in Toluol bei 35 °C.

3. Fragen zur Membranosmometrie

Folgende Fragen sollten im Protokoll beantwortet werden:

1. Zeigen Sie, daß das osmometrisch bestimmte Molmassenmittel dem Zahlenmittel entspricht!
2. Wie groß wäre der osmotische Druck einer 0,1 molaren idealen Lösung bei Zimmertemperatur, ausgedrückt in Metern Wassersäule?
3. Wodurch ist der Anwendungsbereich der Methode limitiert?

Welche kolligativen Eigenschaften kennen Sie?

Polarisationsmikroskopie

Aufgabenstellung

Durch Messung der Doppelbrechung einer Polyesterfaserprobe mit Hilfe des Polarisationsmikroskops soll die Anisotropie (unterschiedliche Orientierung) des Materials nachgewiesen werden.

Literatur

Lehrbücher der Physik (Optik) z.B.:

Schaum (Ed.)/ Hecht, Eugene: „Optik“, Mc Graw-Hill Book Company GmbH (1987)

Puhan, Detlef: “Anleitung zur Dünnschliffmikroskopie”, Spektrum Akadem. Verlag (1994)

Inhalt

1. Theoretische Grundlagen

- 1.1. Lichtwellen
- 1.2. Lichtbrechung
- 1.3. Doppelbrechung
- 1.4. Polarisatoren
- 1.5. Polarisationsmikroskopie

2. Versuch

- 2.1. Durchführung
- 2.2. Auswertung

3. Fragen zur Doppelbrechung

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Lichtwellen:

Lichtwellen sind elektromagnetische Wellen, sogenannte Transversalwellen, d.h. ihr elektromagnetischer Feldvektor \vec{E} schwingt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in einer Ebene. Der Begriff der Polarisation kennzeichnet die Art und Weise, wie der Feldvektor \vec{E} in dieser Ebene schwingt. Schwingt \vec{E} nur in einer Richtung, dann spricht man von linear polarisiertem Licht.

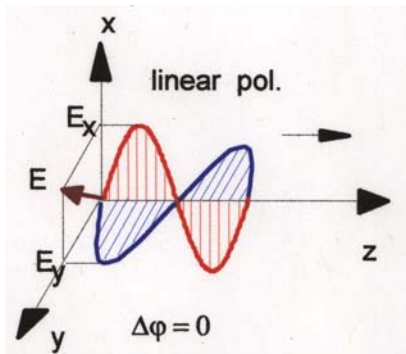


Abb.1: Linear polarisierte Welle als Überlagerung von zwei orthogonalen, linear polarisierten Wellen ($\Delta\phi=0$)

\vec{E} kann man sich zusammengesetzt vorstellen aus 2 senkrecht zueinander schwingenden Anteilen in x- und y-Richtung. Hier, im Fall des linear polarisierten Lichtes, ohne Phasendifferenz.

1.2 Lichtbrechung:

Wenn Licht durch eine Grenzfläche tritt, wird es gebrochen. Es gilt das Snellius'sche Brechungsgesetz.

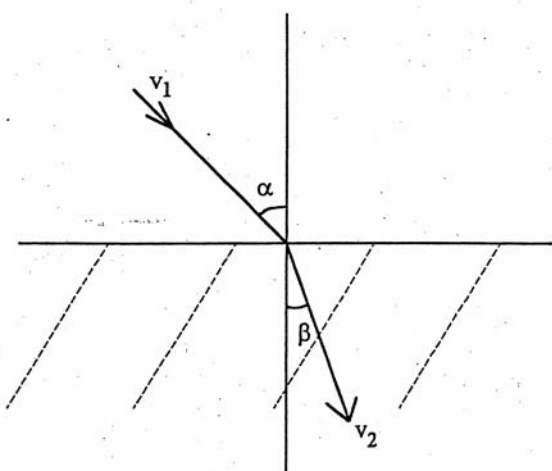


Abb.2:
Herleitung des Brechungsindex

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_0}{c_1}$$

n ist die Brechzahl oder auch Brechungsindex.

Es gilt: $n > 1$

c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

c_1 ist die Lichtgeschwindigkeit im Medium

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit (und damit die Lichtbrechung bzw. die Brechzahl) in einem bestimmten Medium ist abhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, die deshalb immer mit angegeben werden muss. Je größer die Brechzahl n , desto geringer die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_1 und desto kleiner der Winkel β . Verwendet man weißes Licht, dann erhält man ein kontinuierliches Spektrum, da die unterschiedlichen Lichtanteile verschieden stark gebrochen werden. Ist das eingestrahlte Licht monochromatisch, erhält man diskrete Linien. Monochromatisches Licht ist polarisiert, da alle Feldkomponenten zu einer einzigen resultierenden Welle zusammensetzbar sind.

1.3 Doppelbrechung:

In Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern ist die Lichtgeschwindigkeit unabhängig von der Ausbreitungsrichtung und Polarisation des eingestrahnten Lichtes. Diese Stoffe heißen optisch isotrop.

Manche Materialien, wie Kristalle, Polymerfilme und -fasern weisen richtungsabhängige optische Eigenschaften auf. Man nennt sie optisch anisotrop. Die Anisotropie ist bedingt durch die Kristallstruktur oder bei den Polymerfasern durch den Herstellungsprozess (Verstrecken der Faser und damit Orientierung der Makromoleküle in Faserrichtung). Solche Stoffe haben eine oder mehrere ausgezeichnete Symmetrieachsen (optische Achsen). In diesem Fall erhält man beim Bestrahlen einer entsprechenden Probe in Richtung der Hauptachse mit linear polarisiertem Licht eine Aufteilung des einfallenden Strahls in einen sogenannten ordentlichen Strahl (o), der dieselbe Richtung beibehält wie der eingestrahlte Lichtstrahl, und einen außerordentlichen Strahl (ao) mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten und damit unterschiedliche Brechzahlen. Ordentlicher und außerordentlicher Strahl weisen eine senkrecht zueinander stehende Polarisation auf. Die Ausbreitungsrichtung des ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahls hängen von der relativen Orientierung des Materials zum einfallenden Licht ab. Bei manchen einachsigen Kristallen (z.B. Kalkspat) kann durch geeignete Wahl des Einstrahlwinkels relativ zur Kristalloberfläche eine räumliche Auftrennung dieser beiden Strahlen erreicht werden und damit polarisiertes Licht erzeugt werden (Nicolsches Prisma).

Die Hauptbrechzahlen des ordentlichen (o) und des außerordentlichen Strahls (ao) können wie folgt berechnet werden:

$$n^{(o)} = \frac{c_0}{c^{\parallel}} \qquad n^{(ao)} = \frac{c_0}{c^{\perp}}$$

c^{\perp} ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des außerordentlichen Strahls, die senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist.

c^{\parallel} ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlichen Strahls, die parallel zur optischen Achse polarisiert ist.

Die Differenz der Brechzahlen Δn der beiden Strahlen ist ein Maß für die Doppelbrechung.

$$\Delta n = n^{(o)} - n^{(ao)}$$

Wenn Δn ein negatives Vorzeichen hat, bezeichnet man die Orientierung des Materials als optisch negativ, im anderen Fall spricht man von optisch positiver Orientierung.

Definition der Doppelbrechung:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

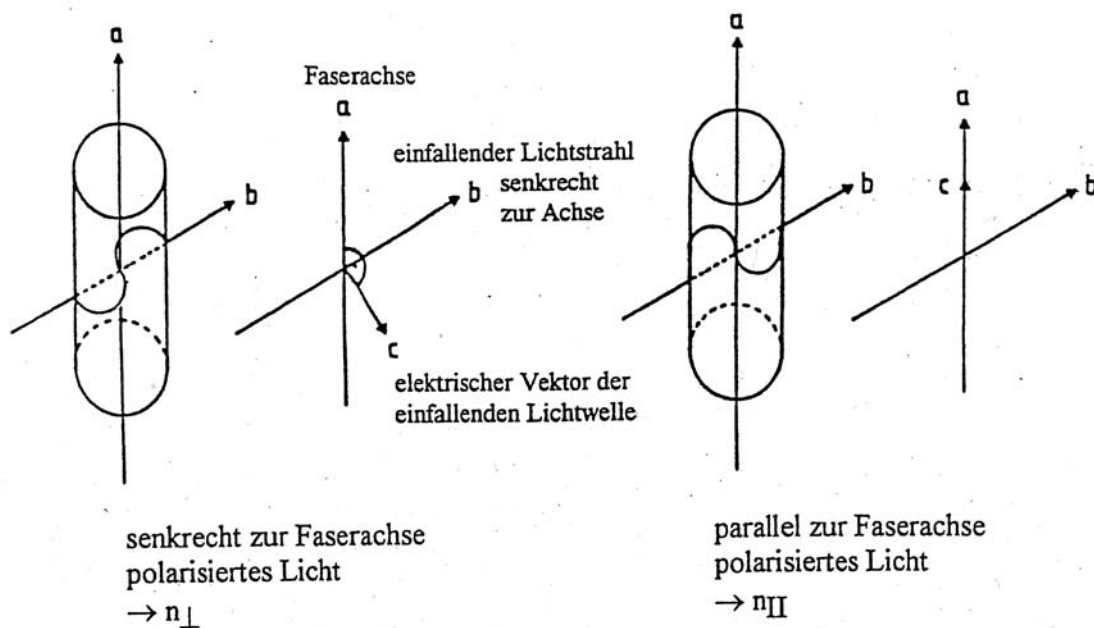


Abb.3:

Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Einstrahlrichtung bei anisotropen Materialien (z.B. Polymerfaser) (n_{\parallel} entspricht $n^{(o)}$ und n_{\perp} entspricht $n^{(ao)}$)

Ursache für die Doppelbrechung sind Wechselwirkungen der Dipole in der Faser, bzw. im Kristall mit dem elektromagnetischen Feld der Lichtwelle.

Man kann sich vorstellen, dass die schwingenden Dipole in der Faser / im Kristall in einer Richtung fest orientiert sind. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen schwingendem Dipol und elektromagnetischer Welle ist nun davon abhängig, ob die Polarisation der Welle senkrecht oder parallel zum Dipol orientiert ist. Da nun eine Lichtwelle polarisierte Anteile in beiden Richtungen hat, kann beim Durchtritt durch das Medium derjenige Anteil des Lichtes, der in derselben Richtung schwingt, wie der Dipol, mit diesem wechselwirken und die Ausbreitungsgeschwindigkeit (und damit auch den Brechungswinkel) beeinflussen.

Je größer die Wechselwirkung des Dipols mit dem elektromagnetischen Feld ist, desto langsamer wird die Lichtwelle. Auf diese Weise ist über den Brechungsindex eine Aussage über die Struktur des Materials möglich ($c \sim 1/n$). Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig von der Polarisierbarkeit des Materials.

Den Zusammenhang zwischen Brechungsindex, Permittivität ϵ (Dielektrizitätszahl, d.h. die Durchlässigkeit eines Materials für elektromagnetische oder elektrische Felder) und magnetischer Permeabilität μ beschreibt die Maxwell'sche - Gleichung:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad \text{bzw.} \quad n^2 = \epsilon_r\mu_r$$

mit $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ und $\mu_r \approx 1$ (da für nichtmagnetische Materialien $\mu_0 \approx \mu$) ergibt sich folgende Gleichung :

$$n = \sqrt{\epsilon_r}$$

ϵ_r ist die relative Permittivität. Sie charakterisiert den feldschwächenden Effekt der dielektrischen Polarisierung d.h. es bildet sich nach dem Einbringen von Materialien in elektrische Felder ein Polarisationsfeld, das dem ursprünglichen Feld entgegenwirkt.

ϵ_r ist dimensionslos.

ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums (oder elektrische Feldkonstante)

Obige Gleichung beschreibt nur den Anteil der Verschiebungspolarisation (d.h. durch ein externes elektrisches Feld werden die Elektronen eines Atoms oder Moleküls so verschoben, dass der Schwerpunkt der positiven und negativen Ladungen im Molekül nicht mehr zusammen fällt). Es entsteht ein induzierter Dipol.

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}$$

Außer der Verschiebungspolarisation haben alle Stoffe, die einen permanenten Dipol besitzen, noch einen viel größeren Polarisations-Anteil, die sogenannte Orientierungspolarisation. Er entsteht durch die Ausrichtung der permanenten Dipole im elektrischen Feld.

Durch Messen im hochfrequenten Wechselfeld (> Mikrowellen) kann dieser Anteil ausgeschaltet werden, da die Moleküle durch ihre Größe und die damit verbundene Trägheit nicht in der Lage sind, so schnell ihre Orientierung zu wechseln. Dies ist auch bei der Wechselwirkung mit Licht der Fall, so dass bei der Doppellichtbrechung nur die Verschiebungspolarisation zum Tragen kommt.

Durch die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden Strahlen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) entsteht eine Phasenverschiebung bei den austretenden Wellen in Abhängigkeit von Material und Schichtdicke der Probe (vgl. Abb.4, Abb. 5, Abb.7 und Abb.8).

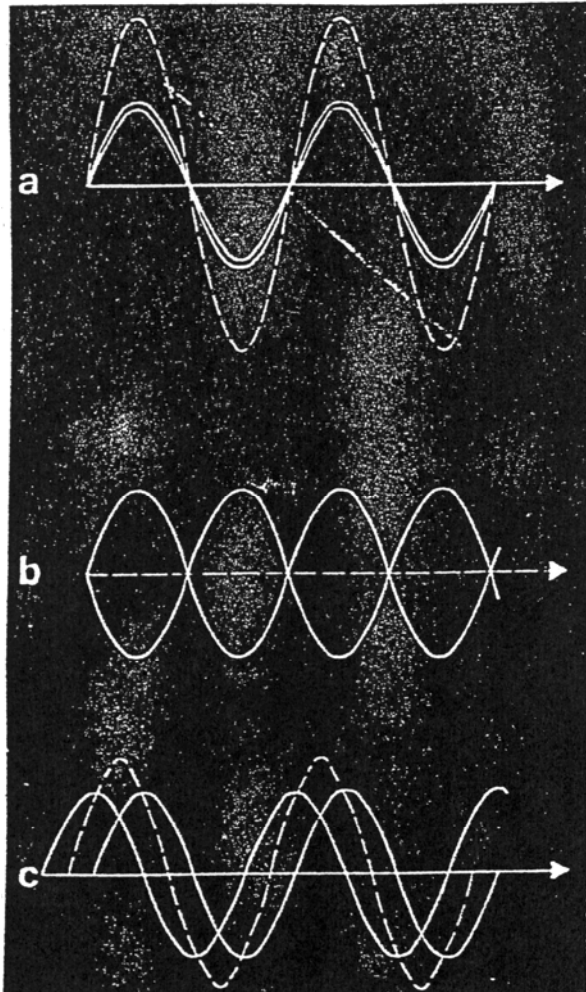


Abb.4:
Interferenz von Lichtwellen gleicher Amplitude (Intensität)

a: Phasenverschiebung $\Gamma = 0$

b: Phasenverschiebung $\Gamma = \lambda/2$

c: Phasenverschiebung $\Gamma = \lambda/4$

Die resultierende Welle ist jeweils gestrichelt gezeichnet.

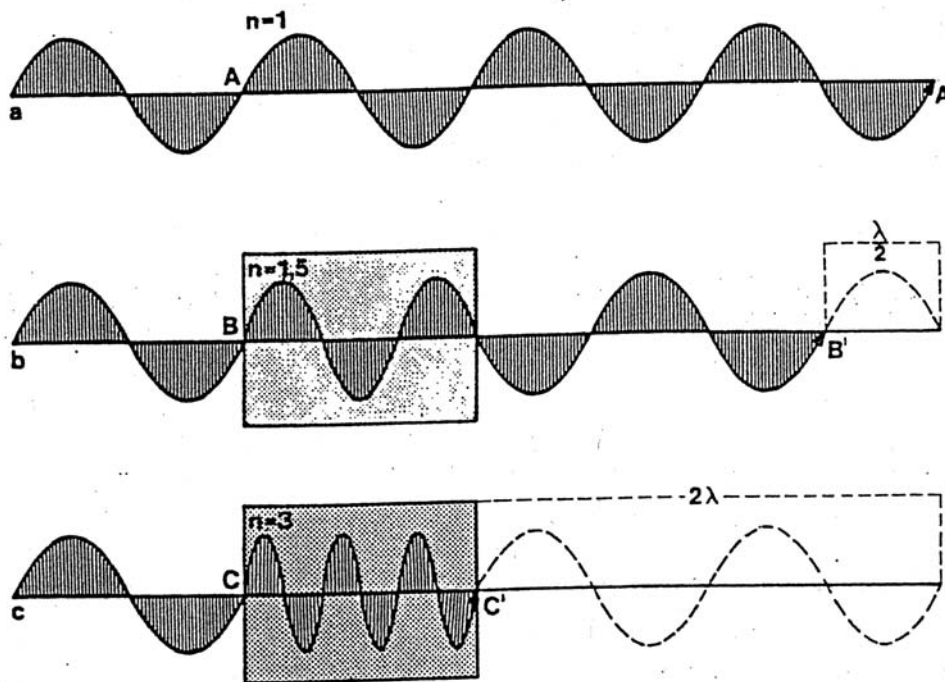


Abb.5:

Verzögerung einer Wellenfront (Phasenverschiebung) nach Durchlaufen von Medien verschiedener Brechungsindizes:

a: Vakuum (Verzögerung 0)

b: Medium mit dem Brechungsindex $n = 1,5$ (Verzögerung $\lambda/2$)

c: Medium mit Brechungsindex $n = 3$ (Verzögerung 2λ)

Die Frequenz bleibt erhalten, während sich die Wellenlänge ändert. Grau unterlegt sind eine immer gleiche Anzahl an Schwingungen; durch die Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit „kommt die Welle nicht so weit, wie sie im Vakuum kommen würde“. Die Differenz zwischen der tatsächlich zurückgelegten Strecke und der maximal ohne Wechselwirkung mit dem Material zurücklegbaren, ist der Gangunterschied (angegeben in Vielfachen von λ). Der nicht phasenverschobene Anteil entspricht beim Durchgang durch die Probe dem ordentlichen Strahl.

1.4 Polarisatoren:

Polarisatoren dienen zum „ Erzeugen“ von Lichtstrahlen einheitlicher Schwingungsrichtung. Beim Auftreffen von unpolarisiertem Licht auf den Polarisator P werden nur Lichtwellen durchgelassen, in denen der Elektrische Feldvektor \vec{E} parallel zur Durchlassrichtung des Polarisators schwingt (Abb. 6/b). Man erhält auf diese Weise linear polarisiertes Licht. Strahlen, die senkrecht zur Durchlassrichtung polarisiert sind, werden vollständig zurückgehalten (Abb. 6/c). Wellen, die unter einem Winkel $0 < \alpha < 90^\circ$ zur Durchlassrichtung schwingen, werden dagegen entsprechend ihrer Anteile in Durchlassrichtung (Vektorzerlegung siehe Abb.1) nach dem Polarisationsfilter anteilig erscheinen (vgl. Abb.6 /a).

Als Material für Polarisatoren sind z.B. doppelbrechende Kristalle, wie Kalkspat, geeignet.

Durch Auswahl geeigneter Materialien und Schichtdicken kann man einen Gangunterschied von $\lambda/4$ erzeugen (ein so genanntes $\lambda/4$ -Plättchen). Dann erhält man zirkular polarisiertes Licht.

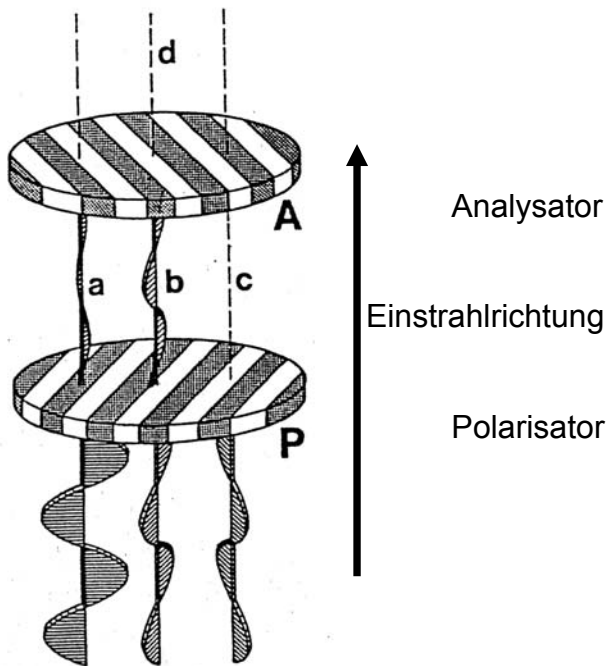


Abb. 6:
Veränderung der Strahlung beim Durchgang durch gekreuzte Polarisatoren
a) Schwingung mit einem Winkel zwischen 0° und 90°
b) Schwingung in Polarisatorrichtung (maximale Durchlässigkeit)
c) Schwingung senkrecht zur Polarisatorrichtung (Löschung)

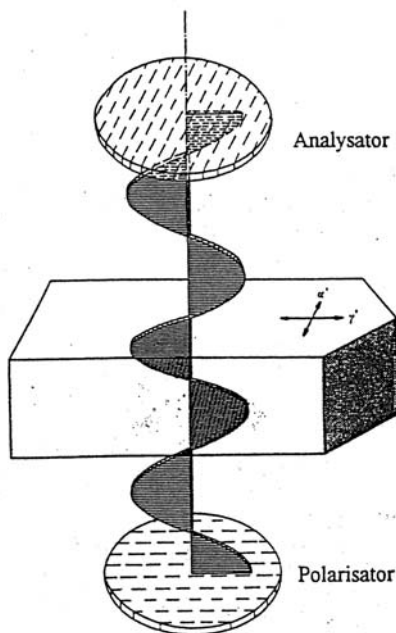


Abb.7:
Parallellage eines doppelbrechenden Materials zum Polarisator (oben ist der Analysator zu sehen, der zum Nachweis der Polarisationsrichtung dient)

Die eintretende Lichtwelle kann nur mit derjenigen Komponente des elektromagnetischen Feldes wechselwirken, die in derselben Richtung schwingt. Der senkrecht dazu stehende Anteil wird gelöscht.
 Um maximale Doppelbrechung zu erhalten, muss die Probe in einen günstigen Winkel zum Polarisator gebracht werden (45°) (vgl. Abb.8).

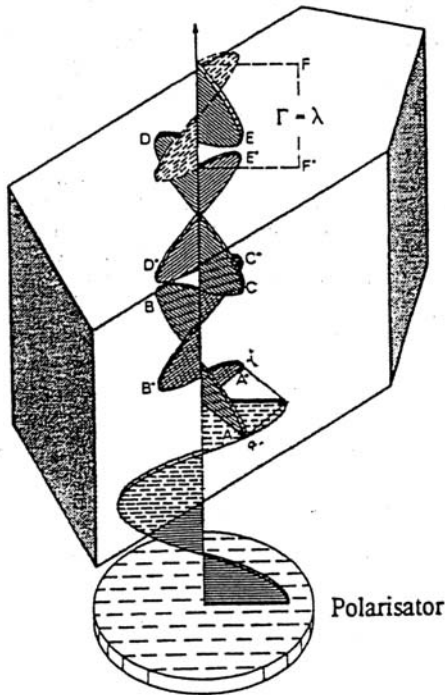


Abb.8: Diagonallage eines doppelbrechenden Objekts: durch unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit beider Anteile entsteht ein Gangunterschied Γ (im Bild ist $\Gamma = \lambda$)

1.5 Polarisationsmikroskopie

Die Untersuchung optisch anisotroper Materie erfolgt mit einem Polarisationsmikroskop. Der schematische Aufbau ist in Abb.9 dargestellt.

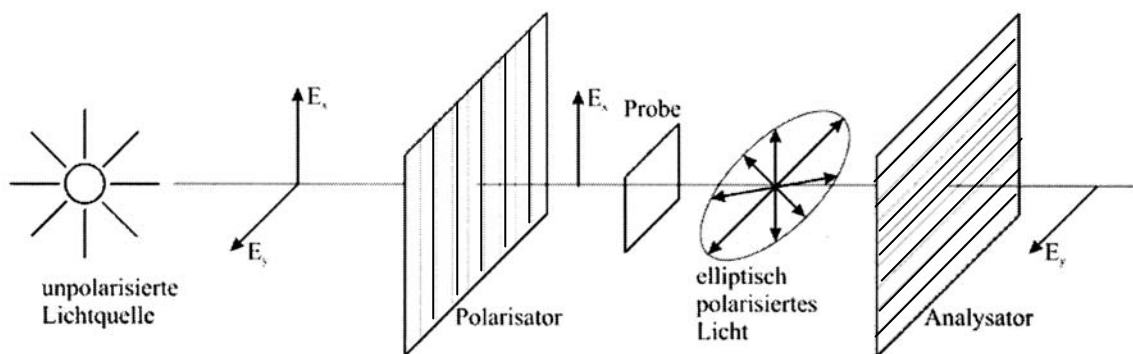


Abb.9: Schematischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops

Es unterscheidet sich von einem normalen Mikroskop durch den Einbau von Polarisationsfiltern vor und nach der Probe. Das heißt, vor der Probe befindet sich ein Polarisator, der aus dem ankommenden unpolarisierten Licht linear polarisiertes Licht erzeugt und nach der Probe befindet sich ein zweiter Polfilter, der Analysator, der genau senkrecht zu diesem steht. Fällt nun linear polarisiertes Licht aus dem Polarisator kommend senkrecht auf die Probe, dann können die jeweilige Komponenten in x – und y- Richtung des elektromagnetischen Feldes mit den Dipolen in der Materie wechselwirken und es wird ein in Abhängigkeit zur Anisotropie phasenverschobenes Licht die Materie verlassen und auf den Analysator treffen. Die austretenden „Teilwellen“ können nun wieder entsprechend ihrer Anteile in x- und y- Richtung den Analysator-Polarisationsfilter durchdringen oder nicht. Die jeweiligen passierenden Anteile der beiden „Teilwellen“ werden wieder zu einer resultierenden Welle überlagert (vgl. Abb.10) und bezüglich ihrer Intensität ausgewertet. Aus dem sich ergebenden Interferenzmuster kann der Gangunterschied Γ erhalten werden.

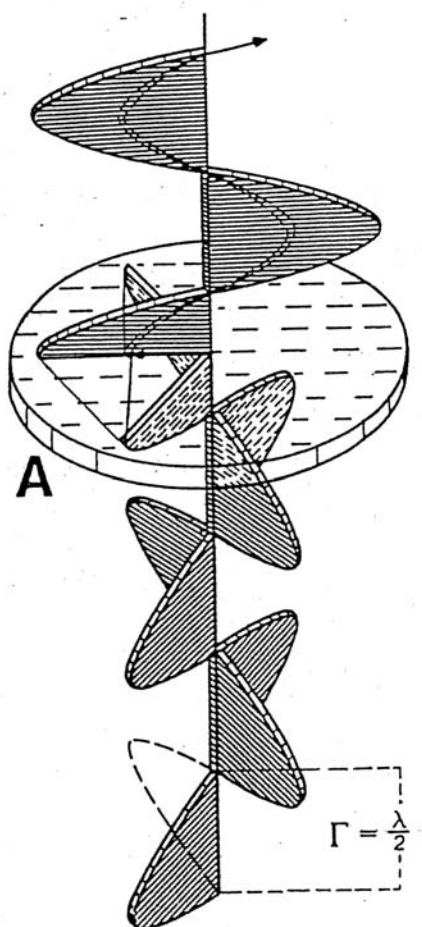


Abb.10: Vereinigung der beiden Teilwellen nach dem Austritt aus der Probe (vgl. Abb.8)

Die Doppelbrechung berechnet man nach folgender Gleichung und erhält damit eine Aussage über die Anisotropie des untersuchten Materials:

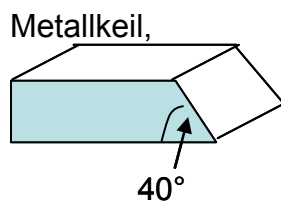
$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d}$$

Γ : Gangunterschied in Vielfachen von λ , d: Dicke der Probe,
 Δn = Doppelbrechung

2. Versuch

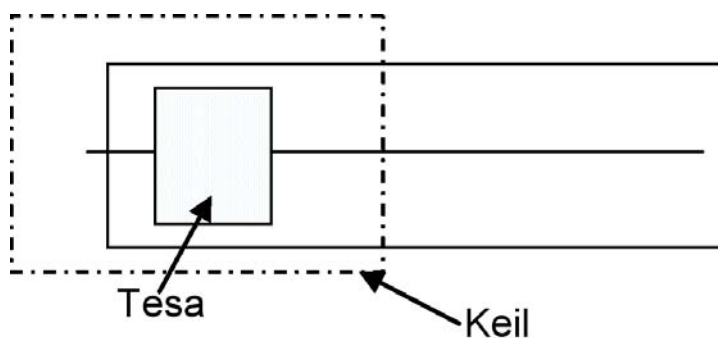
2.1 Versuchsdurchführung

Präparation:



Objektträger, Deckglas, Tesa, Rasierklinge, Paraffinöl

- Die Faser an einer Seite auf den Objektträger kleben, dabei darauf achten, dass die Faser dabei nicht weiter gestreckt wird.
- Den Keil auf die Faser legen, so dass die Kante etwa 1-2 cm vom Tesafilm entfernt ist.



- Die schräge Seite des Keils als Führung für die Rasierklinge nehmen, so dass die Schnittflächen der Filamente ebenfalls einen Winkel von ca. 40° aufweisen (Der Winkel kann mit anderen Keilen auch variiert werden, je nach Filamentdicke bzw. nach Grad der Verstreckung → stark verstreckt: z.B. 30°-Keil).
Die Raserklinge maximal 2x benutzen, danach ist sie zu stumpf und die Filament werden zu sehr zerdrückt oder verzogen.
- Faser auseinander dröseln, **etwas** Paraffinöl auf die Enden geben, Deckglas aufsetzen und überschüssiges Öl mit Filterpapier o.ä. aufsaugen.

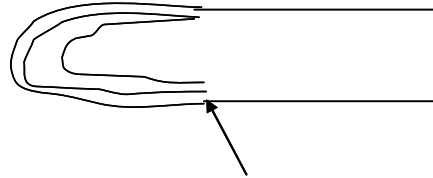
Objektträger unters Mikroskop legen und bei 20 oder 50-facher Vergrößerung ein Filament aussuchen, das richtig liegt und gut geschnitten ist.

Polarisator einschwenken → Interferenzstreifen auf der Schnittkante werden sichtbar.

Monochromatorfilter (grün, 546 nm) einsetzen → die Streifen werden deutlicher (die Anzahl der Streifen ist von der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes abhängig (Skript, Seite 7).

Kippkompensator einsetzen. Die Schwingungsrichtung (Gammrichtung) des Kompensators muss senkrecht zur Faser liegen.

Die Ansatzstelle des Schnittes zentrieren.



Filament in „Nord-Südrichtung“ drehen, so dass es verschwindet, dann um 45° drehen. Links- oder rechtsherum drehen ist **nicht** egal, da die Faser optisch positiv oder negativ sein kann. Wir brauchen Additionsfarben. Ausprobieren!

Die Stellschraube am Kompensator drehen, bis der äußerste dunkle Streifen (Nullstreifen) in die Mitte der Faser gewandert und somit kompensiert ist. Der Kippwinkel des Kompensators an der Stellschraube ablesen (2x messen und Mittelwert nehmen) und mit Hilfe von Tabellen den Gangunterschied ermitteln.

Dann die Faserdicke ermitteln (Software oder Strichplatte).

Der Gangunterschied dividiert durch die Dicke der Faser ergibt die gesuchte Doppelbrechung, die ein Maß dafür ist, wie stark eine Faser verstreckt ist. Daraus lassen sich wiederum Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Faser ziehen.

2.2. Auswertung

Mit Hilfe eines Interferenzfilters wird im Mikroskop monochromatisches Licht auf die Probe eingestrahlt. Je nachdem welche Wellenlänge das eingestrahlte Licht hat (kann über den verwendeten Filter bestimmt werden), tritt eine unterschiedliche Anzahl von hellen und dunklen Streifen auf (Abb. 11).

Die hellen Streifen entsprechen den Gangunterschieden $\frac{n+1}{2} \lambda$, während die dunklen Streifen ganzzahligen Vielfachen von λ entsprechen.

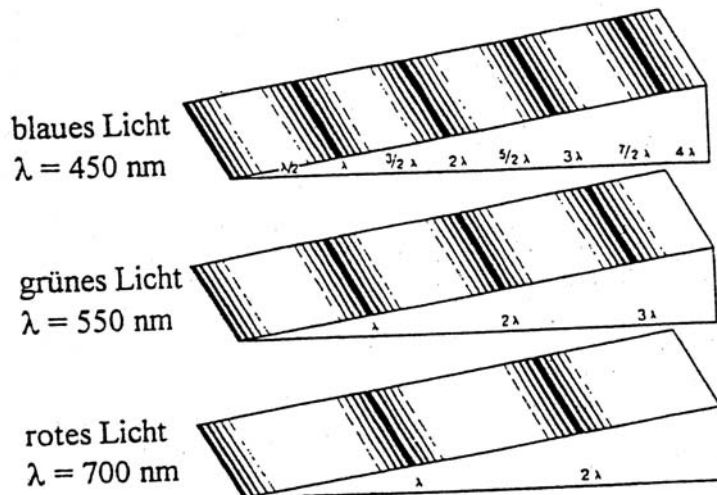


Abb. 11:
Interferenzstreifen im monochromatischen Licht unterschiedlicher Wellenlänge

Beim Vermessen der Fasern entstehen Bilder wie in Abb.12

Man ermittelt die Anzahl der Streifen, multipliziert diese mit der Wellenlänge des verwendeten Lichts und erhält daraus den Gangunterschied Γ . Die Dicke der Faser wird mit Hilfe eines Messokulars im Mikroskop ermittelt, bzw. unter Zuhilfenahme der Software.

Aus $\Delta n = \frac{\Gamma}{d}$ erhält man dann die Doppelbrechung.

Die Messung ist umso genauer, je mehr Linien vorhanden sind. Das Problem dieser Methode liegt bei der Ermittlung des letzten Streifens. Ist dieser nicht als dünner Einzelstreifen in der Mitte der Faser erkennbar, ist nur eine Abschätzung möglich, wie weit der nächste Streifen entfernt sein könnte.

Um bei der Messung an Fasern die Streifen am Rand, die hier normalerweise nicht mehr aufgelöst werden, noch sehen zu können, schneidet man die Fasern am Ende keilförmig an (Keilschnittmethode).



Abb.12: Polyesterfaser im polarisierten Licht $\lambda = 547$ nm aufgenommen

Einen exakteren Wert erhält man mit der sogenannten Kompensationsmethode. Dazu wird ein doppelbrechendes Kristallplättchen, z.B. aus CaF, der sog. Kippkompensator, in den Tubusschlitz des Mikroskops eingebracht. Der Kompensator wird solange gedreht, bis der äußerste dunkle Streifen - der sogenannte Nullstreifen – in die Mitte der Faser gewandert und somit kompensiert ist. Die Plättchen weisen eine definierte Schichtdicke auf. Je nach Stellung ist die vom Licht zu durchlaufende Strecke unterschiedlich.

Der Kompensator ist so anzubringen, dass die Schwingungsrichtung immer senkrecht zur Faser liegt.

Der Kippwinkel wird abgelesen und aus Tabellenwerken der zugehörige Gangunterschied ermittelt. Dividiert durch die Dicke der Faser an der Lichtdurchtrittsstelle ergibt sich wieder die gesuchte Doppelbrechung.

Bei Fasern geringer Dicke bzw. geringer intrinsischer Doppelbrechung (z.B. Polypropylen) wird der Gangunterschied ohne Verwendung eines Filters ermittelt. Wie Abb.11 zeigt, treten die dunklen und hellen Streifen der unterschiedlichen Wellenlängen an verschiedenen Stellen des Objekts auf. Durch diese Überlagerung entstehen im Weißlicht die in verschiedenen Ordnungen eingeteilten Interferenzfarben (Abb. 13. Ergebnisse bei der Vermessung eines Stapels von Tesafilm.) Anhand der Farbe des Streifens ist mit Hilfe von Tabelle 1 ebenfalls der Gangunterschied abschätzbar.

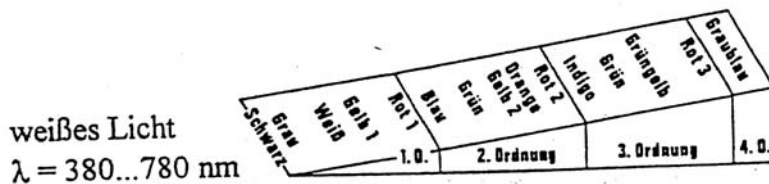


Abb.13 : Interferenzstreifen im Weißlicht

Tabelle 1: Interferenzfarben von 0 bis 4λ (Ordnungen)

1. Ordnung	200	schwarz lavendelgrau graublau
	400	gelblichweiß lebhaftgelb
2. Ordnung	600	rotorange tiefrot indigo himmelblau grünlichblau
	800	hellgrün reingelb
	1000	orangerot
	1200	dunkelvioletrot indigo
3. Ordnung	1400	grünlichblau meergrün
	1600	grünlichgelb fleischfarben karminrot
	1800	mattpurpur graublau bläulichgrün
4. Ordnung	2000	hellgrünlichgrau weißlichgrau fleischrot

Gangunterschied

nm

20001-550 R

3. Fragen (bitte im Protokoll beantworten)

Was versteht man unter Doppelbrechung und wodurch kommt sie zustande?

Welche Materialien weisen Doppelbrechung auf ?

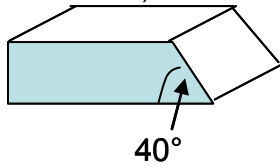
Was versteht man unter optischer Anisotropie ?

Welche Unterschiede würden Sie erwarten, wenn Sie zwei Polyesterfaserproben mit unterschiedlichem Verstreckungsgrad untersuchen?

Praktikumsversuch Doppelbrechung (Polarisationsmikroskop)

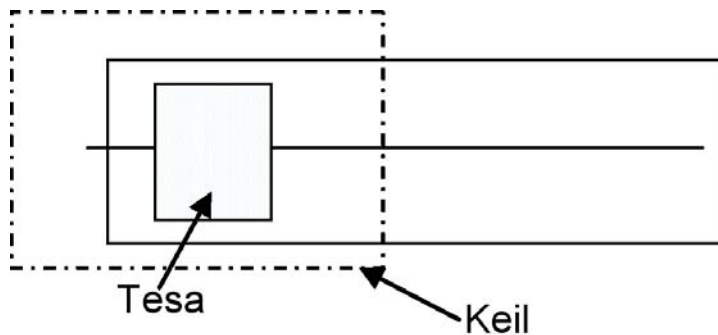
Präparation:

Metallkeil,



Objektträger, Deckglas, Tesa, Rasierklinge, Paraffinöl

- Die Faser an einer Seite auf den Objektträger kleben, dabei darauf achten, dass die Faser dabei nicht weiter gestreckt wird.
- Den Keil auf die Faser legen, so dass die Kante etwa 1-2 cm vom Tesafilm entfernt ist.



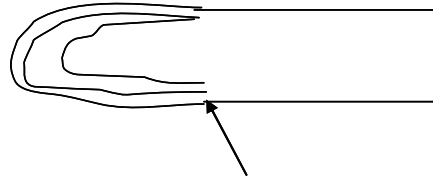
- Die schräge Seite des Keils als Führung für die Rasierklinge nehmen, so dass die Schnittflächen der Filamente ebenfalls einen Winkel von ca. 40° aufweisen (Der Winkel kann mit anderen Keilen auch variiert werden, je nach Filamentdicke bzw. nach Grad der Ver Streckung \rightarrow stark ver Streckt: z.B. 30° -Keil).
Die Raserklinge maximal 2x benutzen, danach ist sie zu stumpf und die Filament werden zu sehr zerdrückt oder verzogen.
- Faser auseinander dröseln, **etwas** Paraffinöl auf die Enden geben, Deckglas aufsetzen und überschüssiges Öl mit Filterpapier o.ä. aufsaugen.

Objektträger unters Mikroskop legen und bei 10 oder 20-facher Vergrößerung ein Filament aussuchen, das richtig liegt und gut geschnitten ist. Dann auf 50-fache Vergrößerung einstellen.

Polarisator einschwenken \rightarrow Interferenzstreifen auf der Schnittkante werden sichtbar. Monochromatorfilter (grün, 546 nm) einsetzen \rightarrow die Streifen werden deutlicher (die Anzahl der Streifen ist von der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes abhängig (Skript, Seite 7).

Kippkompensator einsetzen. Die Schwingungsrichtung (Gammrichtung) des Kompensators muss senkrecht zur Faser liegen.

Die Ansatzstelle des Schnittes zentrieren.



Filament in „Nord-Südrichtung“ drehen, so dass es verschwindet, dann um 45° drehen. Links- oder rechtsherum drehen ist **nicht** egal, da die Faser optisch positiv oder negativ sein kann. Wir brauchen Additionsfarben. Ausprobieren!

Die Stellschraube am Kompensator drehen, bis der äußerste dunkle Streifen (Nullstreifen) in die Mitte der Faser gewandert und somit kompensiert ist. Der Kippwinkel des Kompensators an der Stellschraube ablesen (2x messen und Mittelwert nehmen) und mit Hilfe von Tabellen den Gangunterschied ermitteln.

Dann die Faserdicke ermitteln (Software oder Strichplatte).

Der Gangunterschied dividiert durch die Dicke der Faser ergibt die gesuchte Doppelbrechung, die ein Maß dafür ist, wie stark eine Faser verstreckt ist. Daraus lassen sich wiederum Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Faser ziehen.