U N I V E R S I T Ä T (TH) K A R L S R U H E

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Abteilung Polymerchemie

POLYMER – PRAKTIKUM

Grundlagen
Versuchsbeschreibungen

Ausgearbeitet von

A. Horvath

fortgeführt von

N. Dingenouts

- Juli 2007 -

Herrn Privatdozent Dr. M. Rehahn danke ich für die kritische Durchsicht der Kapitel „Anionische Polymerisation“ und „Koordinative Polymerisation“.

Für die engagierte Mitarbeit bei der experimentellen Ausarbeitung der einzelnen Versuchsvorschriften möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Frau Dr. M. Schneider, Herrn W. Arbogast, Frau D. Krzysewski und Frau S. Wehrle bedanken.

A. Horvath

Polymerpraktikumsskript - Inhaltsübersicht

I Makromolekulare Materialen....1

I.1 Eigenschaften polymerer Materialien....1

I.2Struktur des einzelnen Moleküls....3

II Synthese von Polymeren....4

II.1 Chemische Thermodynamik der Polyreaktionen....4

II.2 Polymerisation....9

II.2.1 Radikalische Polymerisation....9

II.2.1.1 Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation....9

II.2.1.2 Homopolymerisation....11

II.2.1.3 Emulsions-Polymerisation (EP)....25

II.2.1.4 Copolymerisation in homogener Phase....33

II.2.2 Anionische (Living-) Polymerisation....38

II.2.2.1 Allgemeiner Überblick....38

II.2.2.2 Reaktionsmechanismen....40

II.2.2.3 Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Initiatorkonzentration und vom Umsatz; Dispersität....44

II.2.3 Koordinative (Ziegler - Natta) - Polymerisation....46

II.2.3.1 Konfiguration langer Kettenmoleküle (Taktizität)....46

II.2.3.2 Mechanismus der Polymerisation mit komplexen Initiatoren....49

II.2.3.3 Bestimmung der Taktizität....51

II.3 Polykondensation und Polyaddition....55

II.3.1 Reaktionsschema, Kettenwachstum, Stöchiometrie und Polymerisationsgrad....55

II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen....58

II.3.3 Verfahren der Polykondensation....60

II.3.3.1 Polykondensationen in homogener Phase....60

II.3.3.2 Polykondensation in heterogenen Systemen....62

II.3.3.3 Ungesättigte Polyester....63

II.4 Reaktionstechnische Besonderheiten der Polymersynthese....64

III Charakterisierung von Polymeren....65

III.1 Mittlere Molmasse und Polydispersität von Polymeren....65

III.1.1Molmassenverteilungen....66

III.1.2 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades....67

III.1.2.1 Zahlenmittel Mn (Pn)....67

III.1.2.2 Massen- (oder Gewichts-)mittel Mw (Pw)....68

III.1.2.3 Z - Mittel Mz (Zentrifugationsmittel)....68

III.1.2.4 Viskositätsmittel M_η (P_η)....68

III.1.2.5 Vergleich der verschiedenen Mittelwerte....69

III.2 Kettenkonfiguration in Lösung....70
III.2.1 „Random walk“ oder die Zufallskette....70
III.2.1.1 End-Zu-End Abstand <h²> einer Zufallskette....71
III.2.1.2 Trägheitsradius RG einer Zufallskette....71
III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung....72
III.2.2.1 Die ungestörte Kette in Lösung....72
III.2.2.2 Die reale Polymerkette in Lösung....74
III.2.2.3 Verteilungsfunktion der Kettenendabstände....77

III.3 Thermische Eigenschaften von Polymeren....79
III.3.1 Amorphe Polymere....79
III.3.2 Kristalline Polymere....80

III.4 Mechanische Eigenschaften von Polymeren....81
III.4.1 Zug-Dehnungs-Messungen....81
III.4.1.1 Zug-Dehnungs-Diagramm-Typen bei Polymeren....82
III.4.1.2 Elastizitätsmodul....83
III.4.2 Temperaturabhängigkeit mechanischer Kenngrößen....84

III.5 Methoden zur Charakterisierung von Polymeren....85
III.5.1 Endgruppenmethode....86
III.5.2 Viskosimetrie....87
III.5.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung....89
III.5.3 Osmometrie....92
III.5.3.1 Thermodynamische Grundlagen kolligativer Methoden....92
III.5.3.2 Membranosmometrie....94
III.5.3.3 Dampfdruckosmometrie....96
III.5.3.4 Anmerkungen zur osmotischen Methode....98
III.5.4 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)....100
III.5.4.1 Glasübergang....101
III.5.4.2 Schmelzen....102
III.5.5 Lichtstreuung....105
III.5.5.1 Streuung von sichtbarem Licht, Phänomene und Meßmethoden....105
III.5.5.2 Grundlagen der Lichtstreuung....106
III.5.6 Gelpermeationschromatographie (GPC)....117
III.5.6.1 Chromatographisches System und Trennmechanismus....117
III.5.6.2 Volumenverhältnisse in der Gelpackung....118
III.5.6.3 GPC- Kalibrierung....119
III.5.6.4 Bestimmung der MWD aus GPC-Daten....122
III.5.6.5 Polymer-Charakterisierung durch Multi-Detektions-GPC....123

III.6 Kautschukelastizität....126
III.6.1 Einleitung....126
III.6.2 Phänomene....127
III.6.2.1Verlauf eines Zug-Dehnungs-Diagramms....127
III.6.2.2Thermoelastische Effekte....127
III.6.3 Theoretische Grundlagen der Kautschukelastizität....128
III.6.3.1 Thermodynamische Beschreibung der Kautschukelastizität....128
III.6.3.2 Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität....131
III.6.3.3 Statistische Thermodynamik idealer Netzwerke....132

III.6.4 Beschreibung realer Elastomere....135
III.6.4.1 Das Neo-Hooksche Gesetz....135
III.6.4.2 Der Ansatz von Mooney und Rivlin....136
III.6.4.3 Verstärkung des Elastomers bei hohen Dehnungen....136
III.6.4.4 Zeitabhängige Effekte, Hysterese....138

III.7 Kunststoffanalyse....139
III.7.1 Einfache Proben....139
III.7.1.1 Dichtebestimmung....139
III.7.1.2 Löslichkeit....140
III.7.2 Weitergehende Charakterisierungen....142
III.7.2.1 Abtrennen von Hilfsstoffen....142
III.7.2.2 Verhalten von Kunststoffen beim Erwärmen....142

IV Hinweise zur Durchführung der Polymerversuche....144

IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke....144

IV.2 Experimentelles....145
IV.2.1 Einwaagen und Laborprotokoll....145
IV.2.2 Durchführung von Polymerisationsreaktionen....145
IV.2.2.1 Monomere....145
IV.2.2.2 Initiatoren....146
IV.2.2.3 Inertgasatmosphäre....146
IV.2.2.4 Polymerisationstemperatur und -Dauer....146
IV.2.2.5 Isolierung der Polymerproben....146

IV.3 Versuchsprotokolle....147

V Beschreibung der einzelnen Versuche....149

V.1 Substanz-Polymerisation....149

V.2Kettenübertragung (Regler)....152

V.3 Geleffekt; Dilatometrie....154

V.4 Emulsionspolymerisation....159

V.5 Reversible Polykondensation in Schmelze....161

V.6 Reversible Polykondensation in Lösung....164

V.7 Kautschukelastizität....167

V.8 Lichtstreuung....171

V.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)....173

V.10 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)....175

Polymerpraktikum

In diesem Skript werden die Grundlagen der Polymerchemie in übersichtlicher Form dargestellt. Neben der Polymersynthese liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Charakterisierung von Polymeren. Der Umfang dieses Skriptes ist ausreichend für die Durchführung des Praktikums. Zu weiterführenden Fragen werden in Kapitel IV allgemeine Lehrbücher der Polymerchemie sowie Praktikumsbücher empfohlen, darüberhinaus werden in jedem Kapitel Empfehlungen für spezielle Literatur zu dem jeweiligen Kapitel gegeben. Außerdem enthält das Skript allgemeine Hinweise zur Durchführung der Versuche und Anfertigung der Versuchsprotokolle [Kap. IV] und eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Versuche [Kap. V] wiedergegeben.

I Makromolekulare Materialen

Makromolekulare Materialien werden auf verschiedene Weise klassifiziert. Man kann sie nach dem Vorkommen in natürliche, halbsynthetische und synthetische Makromoleküle, nach der Herstellungsmethode in Polymerisate und Polykondensate sowie etlicher Untergruppen aufteilen. Die hier gewählte Aufteilung orientiert sich dagegen an den Eigenschaften der polymeren Materialien bei der Verarbeitung und der Anwendung.

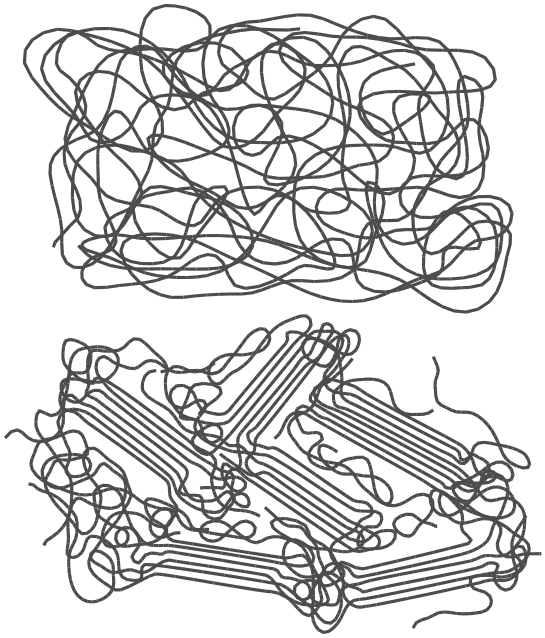
I.1 Eigenschaften polymerer Materialien

In Lösung liegen Polymere bis auf wenige Ausnahmen (flüssigkristalline Polymere, Biopolymere) als statistische Einzelknäule (s.Kap. III.2 Kettenkonfiguration in Lösung) vor. Auch bei hohen Konzentrationen und sich gegenseitig durchdringenden Polymermolekülen ist die Lösung selbstverständlich amorph.

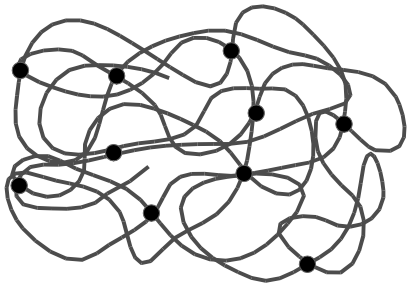
In Substanz können deutlich verschiedene Materialeigenschaften vorliegen, die teilweise durch die chemische Struktur der Einzelkette, vor allem aber durch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ketten in der Schmelze (z.B. physikalische oder chemische Vernetzung) und durch die Temperaturabhängigkeit dieser Wechselwirkungen bedingt sind.

Allgemein lassen sich polymere Festkörper in drei Klassen einteilen:

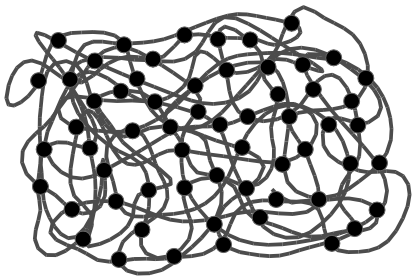
1. **Thermoplaste**
   Dazu gehören amorphe unvernetzte (Bild links oben) und teilkristalline unvernetzte Polymere (Bild links unten). Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguß oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösemitteln sind sie oft löslich. Sie enthalten entweder nur amorphe oder sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Im Teilkristallinen Fall gehen die Makromolekülketten gehen dabei durch mehrere kristalline Bereiche und stellen so eine phsyikalische Vernetzung des Polymers dar, dessen Gebrauchstemperatur somit auch oberhalb der Glastemperatur liegen kann.



2. **Elastomere**
   Hierbei handelt es sich um amorphe, leicht vernetzte Polymere (s. a. III.6 Kautschukelastizität). Sie sind dehnbar, können aber nicht in den geschmolzenen Zustand überführt werden. In Lösemitteln quellen sie; aber sie sind nicht löslich.



3. **Duroplaste**
   Sie besitzen die Struktur engmaschiger Netzwerke. Die Kettenwachstumsreaktion erfolgt gleichzeitig mit der Vernetzung bei hohen Temperaturen und Drücken im sogenannten Härtungsprozeß. Duroplaste sind im ausgehärteten Zustand unschmelzbar, unlöslich und zeigen keine oder nur geringe Quellung.



In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele für Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste aufgezählt:

Tabelle 1: Ausgewählte Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste

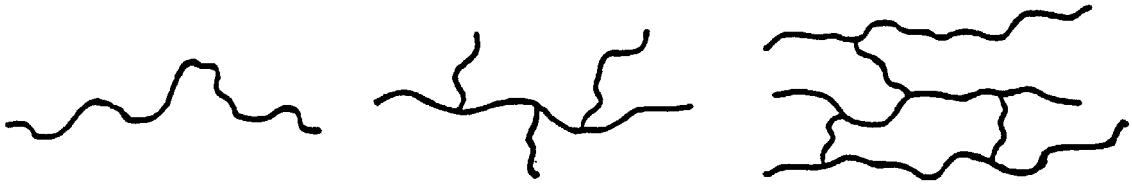
Thermoplaste		***Elastomere***	***Duroplaste***
Polyethylen	teilkristallin	Polyisobutylen	Phenolformaldehydharz
Polyoxymethylen		Polydimethylsiloxan	Harnstofformaldehydharz
Polypropylen		*cis*-Polyisopren	Epoxydharz
Polyamide		Polybutadien	ungesättigtes Polyesterharz
Polyvinylchlorid	amorph	Polyurethankautschuk	
Polystyrol (ataktisch)			
Polymethylacrylat			

Die Anwendungseigenschaften sind zudem stark temperaturabhängig, zumindest für Thermoplaste und Elastomere. Diese Temperaturabhängigkeit und die wichtigen Charakterisierungstemperaturen polymerer Materialen werden in Kapitel III.3 Thermische Eigenschaften von Polymeren kurz vorgestellt.

I.2 Struktur des einzelnen Moleküls

Neben den Eigenschaften des Materials hinaus muss man auch die Struktur des Makromoleküls, d.h. die Struktur der einzelnen Polymerkette betrachten, da diese die Eigenschaften des Materials stark beeinflussen kann. Liegt im Kettenmolekül nur eine Monomerart vor, spricht man von Homopolymeren, bei mehreren Monomerarten von Copolymeren.

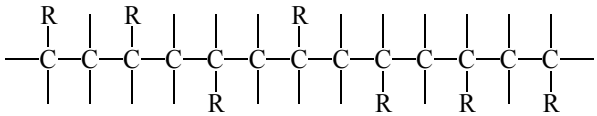
Nach ihrer **Konstitution** können Kettenmoleküle



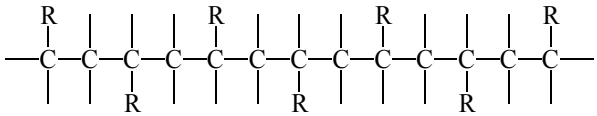
linear **verzweigt** oder **vernetzt** sein.

Nach der **Konfigurationsfolqe der Asymmetriezentren (Taktizität)** in den Ketten von Polyvinylverbindungen (R = Substituent) unterscheidet man zwischen

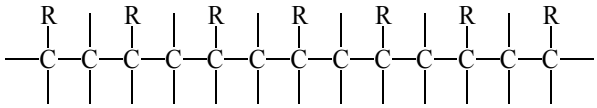
ataktischen



syndiotaktischen



isotaktischen



Polymeren.

Bei **Copolymeren** spielt das Einbauverhältnis und die Abfolge der verschiedenen Monomerarten in der Kette (= **Sequenz**) eine wichtige Rolle. Im einfachsten Fall ist das Copolymermolekül aus zwei Monomerarten "A" und "B" aufgebaut.

Nach der Sequenz unterscheidet man zwischen:

statistischen

A–A–B–A–B–A–B–B–B–A

alternierenden

A–B–A–B–A–B–A–B–A–B

Propf-

A–A–A–A–A–A–A–A–A–A
B–B–B–B–B

Block-copolymeren

A–A–A–A–A–B–B–B–B–B

Konstitution und Konfiguration bestimmen neben der Konformation (s. Kap. III.2) die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften des Polymerwerkstoffes, z.B. dessen thermische Anwendungseigenschaften (s. Kap. III.3)

II Synthese von Polymeren

Die gängigsten Polyreaktionen zur Herstellung von makromolekularen Verbindungen aus niedermolekularen Grundbausteinen lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

- **Polymerisationen**
- **Polykondensationen**
- **Polyadditionen**

II.1 Chemische Thermodynamik der Polyreaktionen

Energetische Voraussetzungen der Bildung langer Kettenmoleküle aus niedermolekularen Grundbausteinen

Die Bildung von Polymeren aus niedermolekularen Monomeren ist ebenso wie die Umsetzung niedermolekularer Edukte zu niedermolekularen Produkten oder allgemein wie alle chemischen Reaktionen an bestimmte energetische und kinetische Voraussetzungen gebunden, wobei sich erstere bekanntlich aus den Hauptsätzen der Thermodynamik ergeben.

Die energetische Voraussetzung für den spontanen Verlauf jeder chemischen Reaktion in einem geschlossenen System bei konstantem p und T ist die Abnahme der freien Enthalpie des Systems während der Reaktion:

$$\Delta G_R = G_{Produkte} - G_{Edukte} < 0$$

Wenn $\Delta G_R = 0$ ist, befindet sich das System im Gleichgewicht und wenn $\Delta G_R > 0$ ist, kann die Reaktion in der gewünschten Richtung Edukte → Produkte nur unter Aufwand von Gibbs-Energie erzwungen werden.

Demnach ist auch die Bildung hochmolekularer Polymere aus niedermolekularen Monomeren aus thermodynamischen Gründen nur möglich, wenn

$$\Delta G_P = G_{Pol} - G_{Mon} = H_{Pol} - H_{Mon} - T(S_{Pol} - S_{Mon}) = \Delta H_P - T\Delta S_P < 0 \qquad (1)$$

ist, wobei ΔG_P , ΔH_P und ΔS_P die freie Polymerisationsenthalpie, die Polymerisationsenthalpie und die Polymerisationsentropie jeweils pro mol Monomer bedeutet.

Da die Änderung von Zustandsfunktionen vom „Weg“ unabhängig ist, gilt Gl.(1) für beliebige Mechanismen der Polymerbildung, d.h. für radikalische, ionische, koordinative Polymerisationen ebenso wie für Polykondensationen, Polyadditionen oder andere Polyreaktionen.

Bei der allgemeinen Formulierung von Gl.(1) wurden nur Beiträge der chemischen Reaktion zu ΔG_P berücksichtigt, d.h. der Einfluß des Aggregatzustandes von Monomer und Polymer außer acht gelassen. Während vieler Polyreaktionen kommt es jedoch auch zu Phasenumwandlungen, die zusätzliche Beiträge zu ΔH_P, ΔS_P und damit zu ΔG_P leisten und folglich die resultierende Triebkraft der Polyreaktion mitbestimmen. Die Frage des Aggregatzustandes ist außerdem bei der Festlegung von Standardzuständen von enscheidender Bedeutung.

Die Bildung von langen Kettenmolekülen aus kleinen Monomerbausteinen ist stets von einer Abnahme der Entropie begleitet, d.h. $\Delta S_P < 0$. Das kommt hauptsächlich daher, daß die translatorische Beweglichkeit der kleinen Monomermoleküle durch die kovalente Verknüpfung zu langen Ketten stark verringert wird.

Man findet

für **Vinyl-Monomere**: $\Delta S_P \approx -160$ bis -100 J / Mol K und

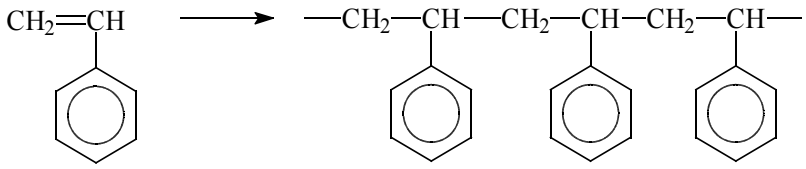
für **cyclische Monomere**: $\Delta S_P \approx -80$ bis -40 J / Mol K

Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (1) kann eine Polyreaktion in der gewünschten Richtung daher nur dann spontan verlaufen, wenn

$$\Delta H_P > 0 \text{ ist} \quad \text{und} \quad |\Delta H_P| > |T\,\Delta S_P|$$

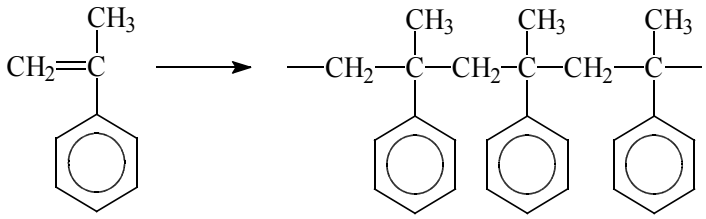
Tatsächlich sind alle Polymerisationen exotherme Reaktionen.

Bei der Polymerisation von Vinylverbindungen enstehen aus je einer Doppelbindung zwei Einfachbindungen. Dieser Vorgang ist energetisch begünstigt. So ist z.B. für die Polymerisation von Styrol:



$\Delta H_P \approx -70$ kJ/Mol.

Bei Vinylmonomeren, deren Polymere starke sterische Spannungen aufweisen, ist die Polymerisationsenthalpie kleiner. Beispiel: Polymerisation von α-Methylstyrol:



Bei der ringöffnenden Polymerisation cyclischer Monomere wird die Ringspannung aufgehoben. Die frei werdende Reaktionsenthalpie ist von der Ringgröße abhängig und beträgt z.B.

bei Ethylenoxid : $\Delta H_P \approx -100$ kJ / Mol und

bei THF: $\Delta H_P \approx -20$ kJ / Mol

Mit steigender Temperatur wird der Entropieterm $-T\Delta S_P$ in der Gibbs-Helmholtz-Beziehung immer positiver und demnach ΔG_P immer weniger negativ. D.h., die Triebkraft der Polymerisation wird immer kleiner. Bei einer bestimmten T ist schließlich $|T\,\Delta S_P| = |\Delta H_P|$ und $\Delta G_P = 0$, das System ist im Gleichgewicht. Oberhalb dieser Temperatur ist $\Delta G_P > 0$ und eine spontane Polymerisation aus energetischen Gründen nicht mehr möglich. Die Grenztemperatur, oberhalb der eine Polymerisation thermodynamisch nicht mehr möglich ist, hängt von dem jeweiligen Monomer und dem gewählten Standardzustand des Systems ab.

Zur quantitativen Behandlung des Problems geht man von einem System aus, bei dem ein Polymer mit seinem Monomer im Gleichgewicht ist (experimentell realisierbar z.B. bei der anionischen Living-Polymerisation von α-Methylstyrol mit Natriumnaphthalin oder Butyllithium als Initiator).

Ein solches Polymerisations-/Depolymerisations-Gleichgewicht läßt sich allgemein durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

$$P_n^{\ominus} + M \underset{k_{dp}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} P_{n+1}^{\ominus} \qquad (2)$$

k_p und k_{dp} sind jeweils die Geschwindigkeitskonstanten für Polymerisation und Depolymerisation. Für genügend hohe Polymerisationsgrade (n>>1) werden die Konzentrationen der aktiven Spezies (Polyionen) gleich groß, d.h. $[P_n^{(-)}]=[P_{n+1}^{(-)}]$. Unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten aller Reaktanden ≈ 1 sind, gilt für die Gleichgewichtskonstante K_c der Polymerisation:

$$K_c=\frac{k_p}{k_{dp}}=\frac{[P_{n+1}^{(-)}]}{[P_n^{(-)}][M]}=\frac{1}{[M]_{eq}} \qquad (3)$$

Die Monomerkonzentration im Gleichgewicht = $[M]_{eq}$ kann daher angenähert der reziproken Gleichgewichtskonstanten gleichgesetzt werden.

Für die Standard Gibbs-Energie der Polymerisation gilt andererseits:

$$\Delta G_P^0=-\mathrm{RT}\ln K_c=\Delta H_P^0-T\Delta S_P^0 \qquad (4)$$

oder umgeformt und mit K_c nach Gl.(3):

$$T_{eq}=\frac{\Delta H_P^0}{\Delta S_P^0+R\ln[M]_{eq}} \qquad (5)$$

Jeder Temperatur entspricht daher eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Monomers. Da ΔS_P^0 <0 ist, nimmt $[M]_{eq}$ mit steigender T zu. Oberhalb der Temperatur, bei der $[M]_{eq}$ die Monomerkonzentration in reinem Monomer erreicht, ist eine Polymerisation aus thermodynamischen Gründen nicht mehr möglich.

Legt man einen bestimmten Bezugs- bzw. Standardzustand bezüglich der Monomerkonzentration fest, so kann man über Gl. (5) eine monomerspezifische Temperatur definieren, mit der man verschiedene Monomere im Hinblick auf ihre - energetisch bedingte - Polymerisierbarkeit miteinander vergleichen kann.

Die so definierte Temperatur wird **Ceiling -Temperatur Tc** genannt und kann als obere Temperaturgrenze der Polymerisierbarkeit von Monomeren angesehen werden.

Als Standardzustand lässt sich z.B. das reine flüssige Monomer bei 250°C festlegen. Die Monomerkonzentration im Standardzustand entspricht dann der massenmolaren Konzentration $[M]_m^0$ in reinem Monomer in Mol/l bei der angegebenen Temperatur. In diesem Fall ist die Ceiling-Temperatur diejenige Temperatur, bei der die Gleichgewichts-Monomerkonzentration im System den Wert $[M]_m^0$ bei 298 K erreicht.

Nach Gl.(5) ist

$$T_c=\frac{\Delta H_P^0}{\Delta S_P^0+R\ln[M]_m^0} \qquad (6)$$

T_c hängt von der Konstitution des Monomers ab und variiert zwischen -40 °C und +300 °C. Ihr Wert nimmt mit ΔH^0_p zu und ist u.a. ein Maß für die Bindungskraft zwischen den Monomerbausteinen in der Polymerkette. Oberhalb von T_c ist eine Polymerisation nicht möglich. Unterhalb

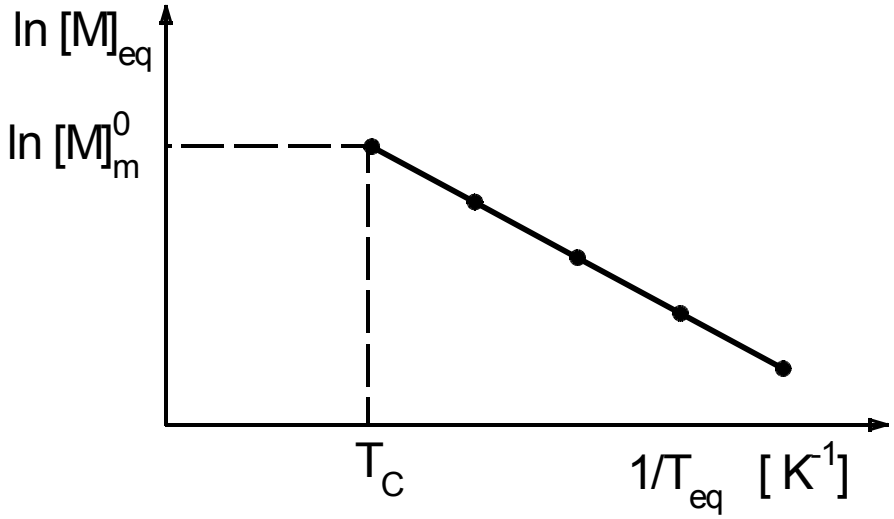
von T_c liegen hingegen, wenn die Einstellung des Gleichgewichtes kinetisch nicht gehemmt ist, Monomer und Polymer nebeneinander vor.

Bei vielen technisch interessanten Monomeren mit großen negativen Polymerisationsenthalpien (z.B. Ethylen, Propylen, Diene, Styrol, Acrylester, Vinylchlorid und viele andere) liegen die T_c - Werte weit über den gängigen Polymerisationstemperaturen, so daß die entsprechenden Polymerisationen praktisch vollständig verlaufen. Für Styrol bei 60 °C ist z.B. $[M]_{eq} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Die entstandenen Polymere sind auch bei $T>T_c$ (z.B. bei Verarbeitungstemperaturen) gegen thermischen Abbau stabil (genauer metastabil), wenn kinetische Hürden (hervorgerufen durch irreversiblen Kettenabbruch bei der Polymerisation) eine Depolymerisation verhindern.

Bei Monomeren mit relativ kleinen ΔH^0_p - Werten (z.B bei α-Methylstyrol, aber auch bei vielen bifunktionellen Monomeren für Polykondensationen zu Polyestern oder Polyamiden) liegen die T_c - Werte deutlich tiefer, so daß bereits unterhalb der für radikalische Polymerisationen typischen Temperaturen relativ hohe Monomerkonzentrationen im Gleichgewicht zu erwarten sind, die man z.B. durch anionische Living-Polymerisation der entsprechenden Monomere in Abhängigkeit von T bestimmen kann („lebende“ Carbanionen sind bei Polymerisation und Depolymerisation gleich aktiv). Für α-Methylstyrol bei 45 °C ist z.B. $[M]_{eq} \approx 4{,}4$ Mol/l.

Da jede Polymerisation von einer Volumenkontraktion begleitet wird, wird das Gleichgewicht (2) bei gegebener Temperatur mit steigendem Druck nach rechts verschoben. Dementsprechend führt höherer Druck zur Abnahme der Monomerkonzentration im Gleichgewicht und nach Gl.(6) zum Anstieg der Ceiling-Temperatur.

Bestimmung der Ceiling -Temperatur



Nach Gl.(5) entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Gleichgewichtsmonomerkonzentration.

$$\ln[M]_{eq} = \frac{\Delta H_P^0}{R}\frac{1}{T_{eq}} - \frac{\Delta S_P^0}{R} \qquad (5a)$$

Zur experimentellen Bestimmung von T_c polymerisiert man das entsprechende Monomer bei verschiedenen Temperaturen bis zum Gleichgewichtsumsatz, bestimmt $[M]_{eq}$ in Mol/l und trägt $\ln[M]_{eq}$ gegen die zugehörigen $1/T_{eq}$ auf. Nach Gl.(5a) erhält man hierbei eine fallende Gerade mit der Steigung $\Delta H_P^0/R$ und dem Ordinatenabschnitt $\Delta S_P^0/R$. Aus dem Abszissenwert für $\ln[M]_{eq} = \ln[M]_m^0$ läßt sich nach Gl.(6) T_c berechnen:

Aus der Steigung erhält man ferner ΔH_P^0 , aus dem Ordinatenabschnitt ΔS_P^0 . Bei Kenntnis der Polymerisationsenthalpie und -Entropie kann man wiederum nach Gl.(4) die freie Enthalpie der Polymerisation unter Standardbedingungen ΔG_P^0 berechnen.

Bei der Bestimmung von $\Delta H_P^0, \Delta S_P^0 \text{ und } \Delta G_P^0$ nach der oben beschriebenen Methode wurde die vereinfachende Annahme gemacht, dass die vorliegenden Polymer-Monomer-Mischungen bzw. -Lösungen ideale Mischphasen sind und die Gleichgewichtskonstante des Systems demnach durch die reziproke Monomerkonzentration im Gleichgewicht (in Mol/l) gegeben ist (siehe Gl.(3)). In Wirklichkeit sind polymerhaltige Mischphasen niemals ideal, so dass man bei einer kritischen Analyse von Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewichten die Aktivitäten der Reaktanden anstelle ihrer molaren Konzentrationen zur Definition der Gleichgewichtskonstanten (= K_a) heranziehen muss. Die Aktivitäten von Monomer und Polymer (evtl. auch Lösungsmittel) lassen sich in guter Näherung durch die Flory-Huggins-Theorie für Polymerlösungen beschreiben (siehe hierzu auch [1]).

Die experimentelle Bestimmung von T_c und den anderen thermodynamischen Größen nach der oben beschriebenen Methode setzt voraus, daß sich für jede Temperatur das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht einstellen kann. Das ist bei einer anionischen Living-Polymerisation (z.B. mit n-BuLi als Initiator) gewährleistet. Radikalische und kationische Polymerisationen können nicht verwendet werden, denn bei einer radikalischen Polymerisation sind es die zwangsläufigen irreversiblen Abbruchreaktionen durch Rekombination bzw. Disproportionierung, bei einer Polymerisation mit kationischen Initiatoren die Abbruchreaktionen mit den komplexen Gegenionen (z.B. BF_4^-, ClO_4^-), die die Gleichgewichtseinstellung verhindern bzw. stören. Bei einer anionischen Polymerisation lassen sich spontane Abbruchreaktionen ausschließen (siehe Lehrbücher der makromolekularen Chemie unter [2]).

Literatur: Thermodynamik der Polymere

H. Sawada: „Thermodynamics of Polymerization“,
Marcel Dekker, INC. N.Y. (1976)

P. Rempp, E. W. Merrill: „Polymer Synthesis“,
Hüthig, Basel, (1986)

L. L. Böhm u.a.: „Zustände und Reaktionen des Carbanions bei der anionischen Polymerisation des Styrols“, Fortschr. Hochpolym. Forsch. **36**, 81 (1972)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

II.2 Polymerisation

Unter Polymerisation versteht man die wiederholte Anlagerung vieler Monomermoleküle an reaktive Keime nach Art einer Kettenreaktion, bis der wachstumsfähige Keim durch eine Abbruchreaktion desaktiviert wird. Die Keime liegen in der Regel in sehr geringer Konzentration vor und können nach ihrer chemischen Natur kategorisiert werden.

- **Radikale ("radikalische Polymerisation")**
- **Kationen ("kationische Polymerisation")**
- **Anionen ("anionische Polymerisation")**
- **Übergangsmetallkomplexe ("koordinative Polymerisation")**

Die Erzeugung der Keime (Initiierung) kann bei radikalischen Polymeristionen durch Zerfall von Initiatoren (z.B. Dibenzoylperoxid, Perester, Azoverbindungen wie AIBN u.a.), Bestrahlung (Photopolymerisation) oder auch durch Erwärmen (thermische Polymerisation) erfolgen.

II.2.1 Radikalische Polymerisation

II.2.1.1 Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation

Die radikalische Polymerisation wird durch einen Primärakt eingeleitet, in dem Radikale gebildet werden (Startreaktion, siehe Reaktionsschema). Diese Radikalbildung kann thermisch aus dem Monomeren erfolgen, was allerdings bisher nur im Falle des Styrols vollständig gesichert ist; Meist werden Radikale durch den Zerfall von Initiatoren (die häufig auch als Katalysatoren bezeichnet werden) erzeugt. So gebildete Radikale reagieren dann mit dem Monomeren; An die wachsenden Radikale (Makroradikale) lagern sich weitere Monomermoleküle an (Wachstumsreaktion), bis das Kettenwachstum durch eine Abbruchreaktion beendet wird.

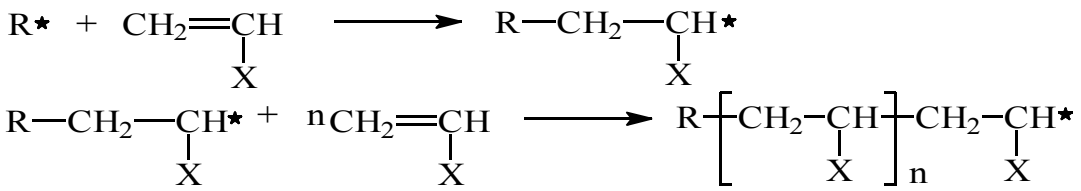
Die Abbruchreaktion erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Makroradikale; Die durch Zerfall des Initiators entstandenen Radikale werden also in die Makromoleküle als Endgruppen chemisch eingebaut, und zwar zwei bei Kombinationsabbruch und eine bei Disproportionierungsabbruch pro „fertiges“ Makromolekül jeweils.

Bei der Übertragungsreaktion wird das Wachstum einer Kette durch Reaktion mit einem Molekül ZH beendet, wobei jedoch gleichzeitig ein Radikal Z* gebildet wird, das eine neue Kette startet. Es entstehen also aus einem Startradikal in einer Reaktionskette mehrere Molekülketten; Daher ist die kinetische Kettenlänge, nämlich die Zahl aller von einem Startradikal zur Polymerisation verbrauchten Monomermoleküle, weitaus größer als der Polymerisationsgrad (= Zahl der Struktureinheiten oder der Monomermoleküle) eines gebildeten Makromoleküls. Insgesamt ergibt sich für die radikalische Polymerisation einer Vinylverbindung das folgende Reaktionsschema:

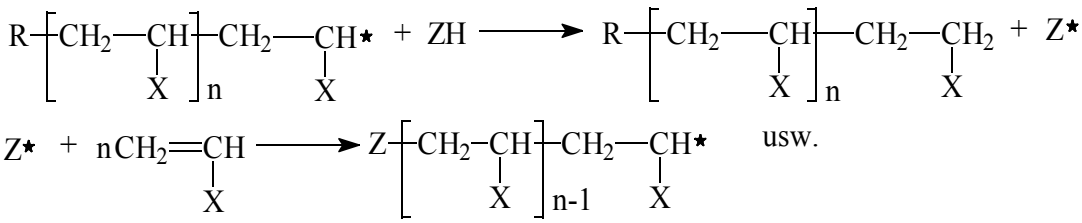
Start (Zerfall des Initiators, Bildung von Radikalen R□):

Initiator I ⟶ 2R∗

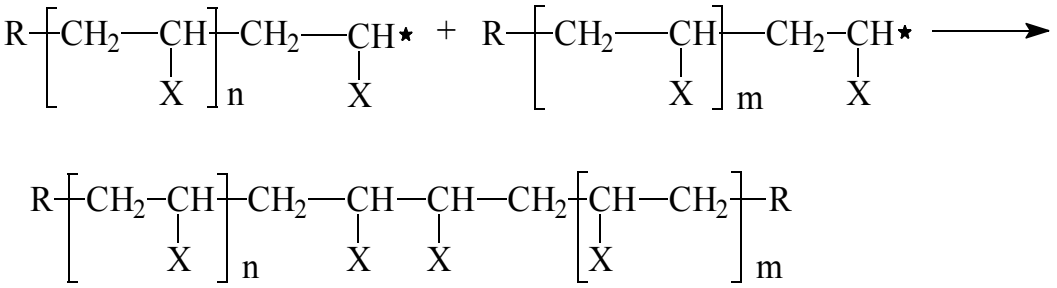
Wachstum (Anlagerung von Monomermolekülen an R□ beliebiger Länge):



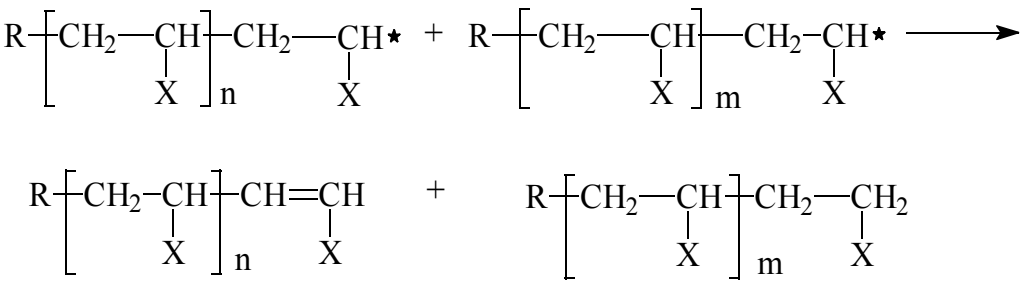
Kettenübertragung :



Kettenabbruch durch Rekombination:



Kettenabbruch durch Disproportionierung:



Der größte Teil der technisch hergestellten Kunststoffe wird heute durch radikaische Polymerisation erzeugt. Die gängigsten dazu eingesetzten Verfahren sind:

- Homopolymerisation: Substanz-Polymerisation
  Lösung-Polymerisation
  Perl-(Suspensions-)Polymerisation
- Emulsion-Polymerisation
- Copolymerisationsverfahren

Diese Verfahren werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt, wobei die Kinetik der Homopolymerisation die Grundlage für die anderen Verfahren bildet und daher am ausführlichsten mit Idealkinetik und auftretenden Abweichungen vorgestellt wird.

II.2.1.2 Homopolymerisation

II.2.1.2.a Verfahren der homogenen radikalischen Polymerisation

a.1 Substanz- Polymerisation

Bei der Substanz-Polymerisation wird das unverdünnte entstabilisierte Monomer thermisch oder nach Zusatz von Initiatoren polymerisiert. Die Polymerisation wird meist im flüssigen Zustand (z.B. Styrol, Methylmethacrylat) oder in der Gasphase (z.B. Ethylen) durchgeführt. Durch die Substanz-Polymerisation erhält man sehr reine Polymerisate. Ein weiterer Vorteil ist durch die Möglichkeit gegeben, das Verfahren im kontinuierlichen Betrieb durchzuführen.

Verfahrenstechnische Schwierigkeiten kann die Beherrschung der Wärmeabfuhr bereiten. Die bei der Polymerisation frei werdende Wärme ($\Delta H_P << 0$), die hohe Viskosität und die schlechte Wärmeleitfähigkeit der polymerisierenden Masse führen bei größeren Ansätzen bei unzureichender Wärmeabfuhr schnell zu einer Erhöhung der Reaktionstemperatur und damit zur Beschleunigung, im Extremfall schließlich zum „Durchgehen“ der Reaktion.

Zur Temperaturkontrolle können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden:

- Die Reaktion nur bis zur sirupartigen Konsistenz führen. (Die Reaktion geht meist durch, wenn die Viskosität des polymerisierenden Systems das Vielfache der Monomerenviskosität erreicht).
- Langsam und bei niedrigen Temperaturen polymerisieren, kleine Mengen, milde Initiatoren einsetzen.
- Eine Dimension klein halten (z.B. bei der Plexiglas-Herstellung).
- Stufenweise polymerisieren.
- Mit UV-Strahlung bei tiefen Temperaturen polymerisieren, bei gefährlicher Temperaturerhöhung Strahlung abschalten und Inhibitoren zufügen.

Substanz-Polymerisate sind meist nicht monomerenfrei, man muß die Restmonomeren, wenn dies erforderlich ist, im Labor durch Umfällen, in der Technik durch Vakuum- oder Schneckenpressen-Behandlung entfernen.

a.2 Lösungs-Polymerisation

Eine bessere Kontrolle der Wärmeabfuhr als bei der Substanz-Polymerisation ist möglich, wenn man das Monomere in einem inerten Lösungsmittel polymerisiert. Das ist besonders dann der Fall, wenn man das Lösungsmittel so wählt, dass es bei der gewünschten Polymerisationstemperatur siedet. Dann wird die Polymerisationswärme (Größenordnung = -80 kJ/Mol Monomer) zur Verdampfung des Lösungsmittels verbraucht. Zusätzlich kann man das Kondensat gekühlt in das Polymerisationsgefäß zurücklaufen lassen und natürlich im Bedarfsfall auch noch von außen kühlen. Der Lösungsmittelanteil im Ansatz kann so gewählt werden, dass die Polymerisatlösung auch bei vollständigem Umsatz noch zu rühren ist.

Wenn sowohl das Monomere als auch das entstehende Polymere im Lösungsmittel löslich sind, spricht man von einer homogenen Lösungspolymerisation; Fällt dagegen das Polymere im Laufe der Reaktion aus, so spricht man von einer Fällungspolymerisation. Bei der homogenen Lösungspolymerisation in inerten Lösungsmitteln nehmen bei kon-

stanter Initiatorkonzentration sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Polymerisationsgrad mit fallender Monomerkonzentration ab; Bei Fällungspolymerisationen beobachtet man dagegen häufig Abweichungen von der normalen Kinetik. Naturgemäß ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Lösungspolymerisationen immer kleiner als bei Substanz-Polymerisationen.

In vielen Fällen greift das Lösungsmittel allerdings in das Reaktionsgeschehen ein, so daß zusätzliche Abweichungen vom normalen Polymerisationsverlauf eintreten. Beispielsweise können bei radikalischen Polymerisationen Lösungsmittelmoleküle Übertragungsreaktionen mit wachsenden Kettenradikalen eingehen, wodurch der mittlere Polymerisationsgrad (bei unveränderter Polymerisationsgeschwindigkeit) abnimmt. Bei Lösungsmitteln mit hohen Übertragungskonstanten (z.B. CCl_4) kann das so weit führen, dass ausschließlich Produkte mit niedrigem Molekulargewicht entstehen, welche die Überträgerbruchstücke als Endgruppen enthalten (Telomerisation). Bei kationischen Polymerisationen ist der Einfluss des Lösungsmittels noch ausgeprägter: Es können neben Übertragungsreaktionen noch Reaktionen mit dem Initiator eintreten (z.B. Lewis-Säuren mit Alkylhalogeniden). Ferner spielt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels eine Rolle. Bei bestimmten anionischen Polymerisationen werden zusätzlich noch Einflüsse des Lösungsmittels auf die sterische Anordnung der Grundbausteine beobachtet. Die Auswahl des Lösungsmittels für eine Polymerisation muss also sehr sorgfältig getroffen und auf den speziellen Fall abgestimmt werden.

Die Lösungspolymerisation wurde bislang fast nur zur Herstellung von Polymerlösungen benutzt, die als Lackrohstoffe, Klebemittel, Imprägniermittel direkt in Form der Lösungen (meist 50-60 %ig) Anwendung finden. Die Gewinnung des reinen Polymeren durch Abdestillieren des Lösungsmittels ist deshalb schwierig, weil man das zähe Polymerisat nicht mehr aus dem Kessel, in dem die Lösung eingedampft wird, entfernen kann. Erst mit der Konstruktion von Schneckenmaschinen mit Vakuumentgasungszonen und anderen Spezialverdampfern ist es neuerdings möglich geworden, in einfacher Weise Polymerisat und Lösungsmittel zu trennen und in reiner Form zu gewinnen. Dadurch gewinnt die Lösungspolymerisation auch an Bedeutung für die großtechnische Herstellung bestimmter Kunststoffe.

a.3 Perl-(Suspensions-)Polymerisation (SP)

Bei einer Polymerisation in Suspension wird das flüssige Monomere, das meist einen wasserunlöslichen Initiator (z.B. Dibenzoylperoxid, Azoisobuttersäuredinitril) gelöst enthält, in einem geeigneten Medium (meistens in Wasser), in dem es nicht oder nur teilweise löslich ist, durch intensives Rühren fein verteilt und anschließend polymerisiert; Die Polymerisation erfolgt in den Monomertröpfchen, jedes Monomertröpfchen polymerisiert für sich. Man hat es daher praktisch mit einer "wassergekühlten Substanz-Polymerisation" zu tun. Dabei sind Polymerisationsgeschwindigkeit und mittleres Molekulargewicht mit der unter analogen Bedingungen durchgeführten Substanzpolymerisation vergleichbar. Als Dispersionsmedium (2- bis 10 fache Menge, bezogen auf das Monomere) kommt bei radikalischen Polymerisationen fast ausschließlich Wasser in Frage. Wenn das Monomere teilweise wasserlöslich oder das Polymere im Monomeren unlöslich ist, fällt das Polymerisat in Form diskreter, aber regellos geformter Partikel an. Sind dagegen das Monomere und der Initiator in Wasser unlöslich und das Polymer im Monomeren löslich, dann entstehen regelmäßige Polymerisat-Kügelchen (Perlen), deren Durchmesser je nach Versuchsführung zwischen 0,5µm und einigen Millimetern betragen kann.

In diesem Spezialfall der Suspensionspolymerisation spricht man von Perlpolymerisation. Um regelmäßige Polymerisatperlen zu erhalten, setzt man dem Reaktionsansatz noch von vornherein ein Schutzkolloid zu (z.B. Polyvinylalkohol oder feinverteilte Pigmente, wie Magnesiumcarbonat oder Bariumsulfat), welches eine Vereinigung der Monomertröpfchen der Ausgangssuspension verhindert. Außer den Schutzkolloiden setzt man meist noch wasserlösliche Phosphate (z.B. Na-pyrophosphat) zur Herabsetzung der Oberflächenspannung und zur pH-Stabilisierung zu. Korngröße, Korngrößenverteilung, Form der Perlen werden von mehreren verfahrenstechnischen Parametern wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Rührerform, Art des Schutzkolloids, Initiatorkonzentration, weiteren Zusätzen (Salze, Öle, Alkohole, Polyelektrolyte u.a.) bestimmt. Auch Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen können in Suspension ausgeführt werden. Nach beendeter Polymerisation werden die Perlen durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt und durch intensives Waschen mit Wasser von den Schutzkolloiden befreit. Da es technisch nicht ganz einfach ist, die Perlen absolut sauber zu waschen, erreichen die Perlpolymerisate meist nicht die hohe Reinheit der Substanzpolymerisate. Im großtechnischen Maßstab wird die Perlpolymerisation zur Herstellung von Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester, Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerisate (z.B. für Ionenaustauscher) angewandt.

II.2.1.2.b Idealkinetik der Homopolymerisation

Verfahrenstechnisch: Substanz-, Lösungs- und Perl- Polymerisation. Ziel der kinetischen Analyse: Beziehung zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit V_{Br} , Polymerisationsgrad P_n und Einflussvariablen herzuleiten.

Das Reaktionsschema ist typisch für Kettenreaktionen:

Start (Zerfall des Initiators I und Bildung polymerisationsfähiger Radikale R - M*):

$$\text{Initiator I} \xrightarrow{k_z} 2R^* \qquad v_{St} = \frac{d[R\text{-}M^*]}{dt} = f\,2\,k_z[I] = k_{St}[I] \quad \text{mit } k_{St} = f\,2\,k_Z$$

$$R^* + M \longrightarrow R\text{-}M^*$$

k_X Geschwindigkeitskonstanten, [ ] = Konzentrationen in Mol/l, f = Radikalausbeute = Zahl der eingebauten R∗/Zahl gebildeter R∗; f berücksichtigt, daß R∗ Nebenreaktionen eingehen kann ($0 < f \leq 1$); f = f ([I], Polymerisationsbedingungen).

Wachstum (Anlagerung von Monomeren M an Kettenradikale beliebiger Länge):

$$R\text{-}M^* + nM \xrightarrow{k_W} R\text{-}M_{n+1}^* \qquad v_W = -\frac{d[M]}{dt} = k_W[R\sim\sim\sim M^*][M]$$

$$R\sim\sim\sim M^* + M \xrightarrow{k_W} R\sim\sim\sim M\text{-}M^*$$

Annahme: $k_W \neq f$(Kettenlänge der Radikale R~~~M*), d.h.:

$$[R\sim\sim\sim M^*] = [R\text{-}M^*] + [R\text{-}M\text{-}M^*] + \ldots = \sum_{n=0}^{n=P-1} [R\,(M)_n M^*]$$

Abbruch (Desaktivierung der Radikale durch Rekombination und/oder Disproportionierung):

$$R\sim\sim\sim M_n^* + R\sim\sim\sim M_m^* \begin{cases} \xrightarrow{k_{Ab,c}} R\sim\sim\sim(M)_n\text{-}(M)_m\sim\sim\sim R & \text{: Kombination („c“)} \\ \xrightarrow{k_{Ab,d}} R\sim\sim\sim(M)_n\text{-}H + R\sim\sim\sim(M)_m' & \text{: Disproportionierung („d“)} \end{cases}$$

Allgemein: $$v_{Ab} = -\frac{d[R\sim\sim\sim M^*]}{dt} = k_{Ab}[R\sim\sim\sim M^*]$$

Annahme: $k_{Ab} = k_{Ab,c} + k_{Ab,d} \neq f(\text{Kettenlänge der Radikale } R\sim\sim\sim M^*)$

Stationärer Zustand (nach Bodenstein):

Zu Beginn der Polymerisation steigt [R~~~M*] durch die Startreaktion zunächst an. Je größer [R~~~M*] wird, desto größer wird auch die Abbruchswahrscheinlichkeit bzw. v_{Ab}. Nach wenigen Sekunden wird ein Zustand erreicht, bei dem in der Zeiteinheit ebenso viele Radikale neu gebildet wie desaktiviert werden. Dann ist $v_{St} = v_{Ab}$ und

$$\frac{d[R\sim\sim\sim M^*]}{dt} = v_{St} - v_{Ab} = f\,2k_Z[I] - k_{Ab}[R\sim\sim\sim M^*]^2 = 0$$

d.h. [R~~~M*] = konstant (wenn [I] ≈ konstant, sonst ist [I] = [I]$_o$exp {-k_Zt}).

Wenn Monomere angenähert nur durch die Wachstumsreaktion verbraucht werden (praktisch erfüllt bei P ≥ 100), dann ist die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br}^H gleich der Wachstumsgeschwindigkeit v_W (Index H für Polymerisation in homogener Phase):

$$v_{Br}^H \approx v_W = k_W\sqrt{\frac{f\,2\,k_Z}{k_{Ab}}}\,[M]\,[I]^{1/2}$$

v_{Br} ist experimentell über gravimetrisch oder dilatometrisch bestimmte Umsatz-Zeit-Kurven zugänglich. Über v_{Br} kann bei Kenntnis von k_Z, k_W, k_{Ab}, $[M]_o$ und $[I]_o$ auch die Radikalausbeute f zu Beginn der Polymerisation berechnet werden.

Der **Polymerisationsgrad P_n** der entstehenden Ketten läßt sich über die **kinetische Kettenlänge ν_{kin}** berechnen.

Definitionen:

$$P_n = \frac{M_n(\text{Polymer})}{M(\text{Monomer})}$$ (P_n und M_n sind "Zahlenmittel", siehe später)

$$\nu_{kin} = \frac{\text{Wachstumswahrscheinlichkeit}}{\text{Abbruchswahrscheinlichkeit}} = \frac{v_W}{v_{Ab}} = \frac{v_W}{v_{St}}$$

Allgemein ist ν_{kin} die Zahl aller durch ein Startradikal R bis zum Kettenabbruch angelagerten (d.h. polymerisierten) Monomermoleküle. Es gilt:

$$P_n = k\ \nu_{kin}$$

wobei

k = Kopplungsgrad (= Anzahl unabhängig „gewachsener“ Primärketten in einem desaktivierten, „fertigen“ Polymermolekül);
k = 1 bei reinem Disproportionierungsabbruch,
k = 2 bei reinem Kombinationsabbruch.

Mit den Gleichungen für v_W und v_{St} :

$$P_n = k\, k_W\, (f\, 2\, k_Z\, k_{Ab})^{-1/2}\ [M]\, [I]^{-1/2}$$

Für den Temperatur (T-)-Einfluss sind die Aktivierungsenergien E_A der einzelnen Teilreaktionen ausschlaggebend. Hierbei gelten die Ungleichungen:

$$E_{A,St} > E_{A,W} > E_{A,,Ab} \qquad \text{und} \qquad E_{A,,Ab,d} > E_{A,,Ab,c}$$

Insgesamt ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

Tabelle 2 Kinetische Abhängigkeiten der Homopolymerisation

	v_{Br}	P_n	k
[I] ↑	↑ ~ $[I]^{1/2}$	↓ ~ $[I]^{-1/2}$	--
[M] ↑	↑ ~ [M]	↓ ~ [M]	--
T ↑	↑	↓	↓

Bei Kenntnis von f ist k über eine Molmassenbestimmung (d.h. über P_n) zugänglich. Der über v_{kin} berechnete Polymerisationsgrad ist bei diskontinuierlich geführten Polymerisationen ein momentaner Wert, der sich aus der momentanen Monomerkonzentration ergibt. Für endliche Umsätze muss streng genommen der Einfluss der Umsatz-Heterogenität auf die molekulare Uneinheitlichkeit berücksichtigt werden (siehe Versuch V.1 Substanz-Polymerisation).

II.2.1.2.c Kettenübertragung

Bei der Kettenübertragung wird der Radikalzustand von einem wachsenden Kettenradikal auf ein Molekül $R^{/}$ -X übertragen:

$$R\sim\sim\sim M^* + R'\text{-}X \xrightarrow{k_Ü} R\sim\sim\sim M\text{-}X + R'^*$$

Vom $R^{/}$ "wächst" durch Monomeraddition eine neue Kette heran:

$$R'^* + nM \xrightarrow{k_W} R'\text{-}(M)_{n-1}\text{-}M^*$$

$R^{/}$ X = Lösungsmittel, Regler (z.B. Mercaptane), Polymer, Monomer, Initiator: X = leicht (als Radikal) abspaltbares Atom oder Atomgruppe.

Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion ist:

$$v_Ü = k_Ü\ [R\sim\sim\sim M^*]\ [R^{/}\text{-}X]$$

Durch die Kettenübertragung wird nur das Wachstum eines individuellen Kettenradikals abgebrochen, nicht die „kinetische Kette“ d.h. die Kettenreaktion.

Für die mittlere Länge einer unabhängig gewachsenen Kette gilt daher:

$$v_{Pol} = \frac{v_W}{v_{Ab} + \sum_i v_{Ü,i}}$$

= "Polymerkette" (= Zahl aller von einem Kettenstart oder -übertragung bis zum Kettenabbruch oder -übertragung angelagerter Monomermoleküle)

Ohne Übertragung ist $v_{kin} = v_{Pol}$; Mit dem Kopplungsgrad k ist $P_n \sim k\, v_{Pol}$ und

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{k}\frac{v_{AB}}{v_W} + \sum_i \frac{v_{Ü,i}}{v_w} = \frac{1}{P_0} + \sum_i \frac{v_{Ü,i}}{v_w}$$

$P_0 = k\,(v_W/v_{Ab})$ = (Zahlen-) mittlerer Polymerisationsgrad ohne Kettenübertragung.

Mit nur einer übertragenden Substanz $R^{/}$ -X z.B. einem Regler (oder Lösungsmittel) ist:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + \frac{k_Ü[R\sim\sim\sim M^*][R'\text{-}X]}{k_W[R\sim\sim\sim M^*][M]} = \frac{1}{P_0} + C_Ü \cdot \frac{[R'\text{-}X]}{[M]}$$

$C_Ü = k_Ü / k_W$ = Übertragungskonstante des Reglers (oder Lösungsmittels); $C_Ü$ = f ($R^{/}$ -X, Monomer, T). $C_Ü$ wird durch Polymerisation von M bei verschidenen Konzentrationen an $R^{/}$ -X und Aufragen von $1/P_n$ gegen $[R^{/}\text{-}X]/[M]$ aus der Steigung der Geraden graphisch ermittelt.

Bei Reglern mit sehr großen Übertragunskonstanten ($C_{Ü,R} > 0.1$) ist der Verbrauch an $R^{/}$- X während der Polymerisation so groß, daß man $[R^{/}\text{- X}]$ nicht mehr als konstant annehmen kann. In solchen Fällen wird $C_{Ü,R}$ über die Abnahme der Regler- und der Monomerkonzetration während der Polymerisation bestimmt:

$$\frac{-d[R^{/}-X]/dt}{-d[M]/dt} = \frac{v_{Ü,R}}{v_{Br}} = C_{Ü,R} \cdot \frac{[R^{/}-X]}{[M]}$$ bzw. nach Integration:

$$\ln\frac{[R^{/}-X]_t}{[R^{/}-X]_{t=0}} = C_{Ü,R} \cdot \ln\frac{[M]_t}{[M]_{t=0}}$$

$[\ \ ]_{t=0}$, $[\ \ ]_t$ = Konzentrationen zu Beginn der Polymerisation und zur Zeit t; Aus der Steigung der Gerade $\ln[R^{/}\text{-X}]_t$ gegen $\ln[M]_t$ erhält man $C_{Ü,R}$.

Bei Übertragung mit dem Monomer ist

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_{Ü,M} = \frac{v_{Ab}}{k\,v_{Br}} + C_{Ü,M} = \frac{k_{Ab}[R\sim\sim\sim M^*]^2}{k k_W[R\sim\sim\sim M^*][M]} + C_{Ü,M} = \frac{k_{Ab}\,v_{Br}}{k\,k_W^2[M]^2} + C_{Ü,M}$$

Zur Bestimmung von $C_{Ü,M}$ polymerisiert man das Monomer in Masse bei verschiedenen [I], bestimmt P_n und v_{Br} und trägt $1/P_n$ gegen $v_{Br}/[M]^2$ auf. Der Ordinatenabschnitt ergibt $C_{Ü,M}$, aus der Steigung der Gerade erhält man ferner bei Kenntnis von k_W und k_{Ab} den Kopplungsgrad k und damit auch Information über die Art des Kettenabbruchs.

Übertragung auf Polymere führt zunächst zur Verzweigung und bei höheren Umsätzen schließlich zur Vernetzung.

Durch Kettenübertragung läßt sich P_n (bzw. M_n) stark beeinflussen ("Regler"). v_{Br} sollte durch Übertragungsreaktionen nicht beeinflußt werden (Zahl der Radikale im System bleibt konstant), es sei denn, Ketten- und Überträger-Radikale weisen gegenüber dem Monomer deutlich unterschiedliche Reaktivitäten auf.

II.2.1.2.d Geleffekt und Glaseffekt

Dieser Abschnitt behandelt die gesamte Kinetik der Homopolymerisation: Die Idealkinetik für kleine Umsätze, ergänzt um den Gel- und Glaseffekt führt zur vollständigen Wiedergabe der Kinetik einer Homopolymerisation und somit zu vollständigen Geschwindigkeits-Umsatzdiagrammen.

Der einfachste Ansatz zur kinetischen Beschreibung einer radikalischen Polymerisation geht von der Annahme eines stationären Zustandes aus (siehe Idealkinetik).

Nach Bodenstein sind dann die Geschwindigkeiten der radikal liefernden und der radikalverbrauchenden Reaktionen gleich. Die Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} lässt sich in diesem Fall nach

$$v_{Br} = (2\ k_Z\ f)^{0,5}\ k_W\ kA_b^{-0,5}\ [M]\ [\ I\ ]^{0,5}$$

berechnen.

k_Z, k_W, k_{Ab} = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls, des Kettenwachstums und des Kettenabbruchs
f = Radikalausbeutefaktor
[M], [I] = Konzentration des Monomeren bzw. des Initiators

Für den Polymerisationsgrad P_n gilt, falls nur Abbruch durch Kombination oder Disproportionierung zweier Kettenradikale erfolgt:

$$P_n = k\ (v_{Br}/v_{Ab}) = k\ (v_{Br}/v_{St}) = k\ k_W\ (2\ k_Z\ f\ k_{Ab})^{-0,5}\ [M]\ [\ I\ ]^{-0,5}$$

k = Kopplungsgrad
v_{Ab}, v_{St} = Geschwindigkeit der Abbruch- bzw. Startreaktion

Der Polymerisationsgrad nimmt mit steigender Monomerkonzentration zu und sinkt mit der Wurzel der Initiatorkonzentration. Dies gilt, zumindest im Bereich niedriger Umsätze, für die meisten Polymerisationen.

Abweichungen von der „Idealkinetik“ können von einer ganzen Reihe von Effekten hervorgerufen werden, die durch gesonderte kinetische Untersuchungen geprüft werden müssen: Dead-end-Polymerisation, induzierter Zerfall des Initiators, Abbruch der kinetischen Kette durch Primärradikale, Occlusion von Kettenradikalen (Fällungspolymerisation), Autoinhibierung, diffusionskontrollierte Abbruchreaktionen und Kettenübertragung.

Bei diesem Versuch soll nur der Einfluss der Diffusionskontrolle auf die Abbruchreaktion untersucht werden. Da die Monomerkonzentration bei jedem Batch-Ansatz mit steigendem Umsatz sinkt, sollte die Polymerisationsgeschwindigkeit nach (1) linear mit dem Umsatz bis auf den Wert Null abfallen. Der lineare Abfall von v_{Br} wird für kleine Umsätze tatsächlich beobachtet (siehe Abb.1a).

Bei höheren Umsätzen nimmt jedoch v_{Br} wieder zu, läuft dann durch ein Maximum und sinkt schließlich auf den Wert Null ab. Der Effekt wird auch bei isothermer Reaktionsführung beobachtet, kann also primär nicht durch einen Wärmestau hervorgerufen sein. Die Erhöhung von v_{Br} ist umso stärker, je viskoser die polymerisierende Masse ist. Der Effekt muss daher von einer Diffusionskontrolle herrühren und wird Geleffekt oder nach seinen Entdeckern Norrish-Trommsdorff-Effekt genannt. Der Wiederabfall der Geschwindigkeit wird erst bei sehr hohen Umsätzen beobachtet, wenn das polymerisierende System zu einer glasigen Masse erstarrt. Dieses Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit wird entsprechend Glaseffekt genannt.

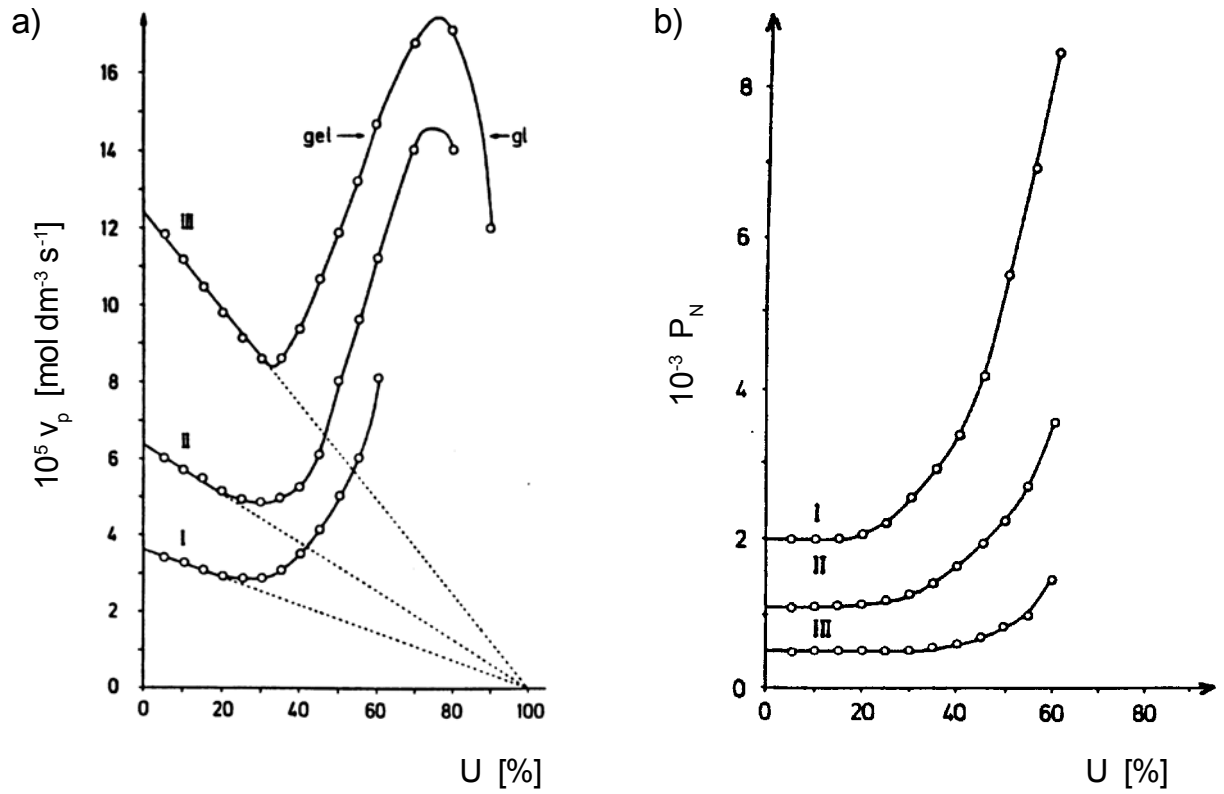


Abb.1 *a) Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Polymerisation von Styrol in Masse mit AIBN als Initiator bei 50°C. Stat. Verlauf, gel = Geleffekt, gl = Glaseffekt [G. Henrici-Olive]. b) Änderung des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz [G. Henrici-Olive]; Initiatorkonzentrationen: 1,83x10^{-2} (I), 6,10x10^{-2} (II) und 28,1x10^{-2} Mol dm-3 (III)*

Ähnlich der Polymerisationsgeschwindigkeit steigt auch der mittlere Polymerisationsgrad P ab einem bestimmten Umsatz an Abb.1b), obwohl nach der Idealkinetik ebenfalls ein monotoner Abfall mit steigendem Umsatz zu erwarten wäre. Der Geleffekt tritt nicht bei allen Monomeren in gleichem Maße auf. Während der Effekt für Styrol erst bei der Polymerisation in Substanz von Bedeutung ist, kann er bei Methylmethacrylat bereits bei der Polymerisation in Lösung beobachtet werden.

Um bei der Deutung der Phänomene den Einfluss der Monomer- sowie der Initiatorkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auszuschalten, trägt man besser $v_{Br}/([M]\,[I]^{1/2})$ gegen den Umsatz auf. Abb.2 zeigt in einer solchen Auftragung schematisch das charakteristische Verhalten des polymerisierenden Systems in den erwähnten Bereichen des Umsatzes U.

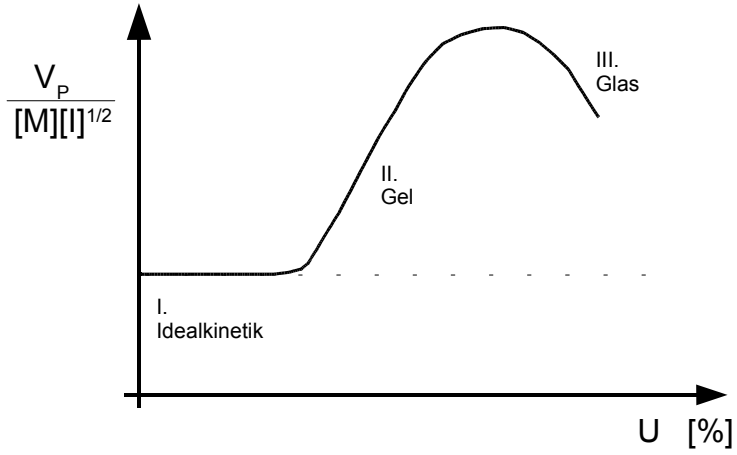


Abb.2 *Schematischer Verlauf der normierten Polymerisatios-geschwindigkeit mit dem Umsatz bei einer radikalischen Polymerisation im Batch-Verfahren.*

Eine Deutung des Geleffektes wurde von E. Trommsdorff gegeben: Im Laufe der Polymerisation steigt die Polymerkonzentration und damit auch die Viskosität des Reaktionsgemisches stetig an. Durch die erhöhte Viskosität wird die Beweglichkeit (Translations-Diffusion) der wachsenden Kettenradikale stark verringert. Dadurch werden die bimolekularen Abbruchreaktionen (Rekombination und Disproportionierung) im Gegensatz zur Wachstumsreaktion diffusionskontrolliert.

Die quantitative Auswertung von kinetischen Untersuchungen an polymerisierenden Systemen mit Abbruch durch gegenseitige Desaktivierung der Kettenradikale zeigt, dass die Wachstumskonstanten k_W im Bereich des Geleffektes konstant bleiben, während die Abbruchkonstanten k_{Ab} abnehmen.

Die Behinderung der gegenseitigen Desaktivierung zweier Polymerradikale durch verlangsamte Diffusion führt bei gleichbleibender Radikalbildungsgeschwindigkeit (Initiatorzerfall ist unbehindert!) zu einer stetigen Erhöhung der Radikalkonzentration: Das System befindet sich nicht mehr im stationären Zustand. Da die Reaktivität der radikalischen Kettenenden unverändert bleibt und die Beweglichkeit der viel kleineren Monomermoleküle noch nicht behindert ist (k_W = konstant), kommt es - durch Erhöhung der Radikalkonzentration - zum Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit um 1,5 bis 2,0 Größenordnungen (Selbstbeschleunigung der Polymerisation).

Bei einer kritischen Analyse der Kinetik taucht zunächst die Frage auf, warum die Abbruchreaktion nicht bereits bei sehr kleinen Umsätzen diffusionskontrolliert ist, da die chemische Reaktion zwischen zwei polymerisationsaktiven Radikalen sehr schnell ist.

Um dies, aber auch das Verhalten des Systems in den Umsatzbereichen I und II (siehe Abb.2) zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß die Abbruchreaktion genau genommen ein Dreistufenprozeß mit folgenden aufeinanderfolgenden Teilschritten ist (siehe Abb.3):

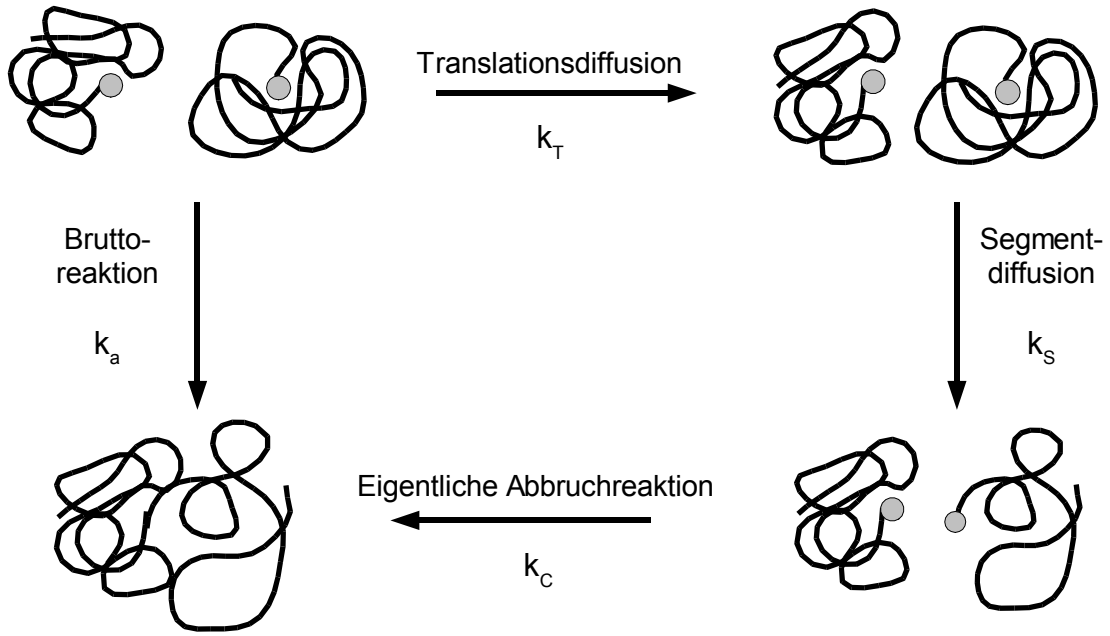


Abb.3 Schema einer diffusionskontrollierten Abbruchreaktion

- Translations-Diffusion der Kettenradikale in direkt benachbarte Positionen mit einer effektiven Geschwindigkeitskonstante k_T;
- Segment-Diffusion = Umlagerung der Kettenradikale,so dass ihre radikalischen Kettenenden in reaktionsfähige Position zueinander kommen, mit einer Geschwindigkeitskonstante k_S;
- Chemische Reaktion zwischen den Kettenradikalen mit der Geschwindigkeitskonstante k_C.

Aus theoretischen Arbeiten weiß man, dass die chemische Reaktion zwischen zwei Radikalen in niedrigviskosen Medien sehr schnell ist, d.h. $k_C \approx 10^9\,dm^3\,Mol^{-1}\,s^{-1}$. Experimentell bestimmte Abbruchkonstanten für radikalische Polymerisationen liegen jedoch in der Größenordnung von $k_{Ab} \approx 10^7\,dm^3\,Mol^{-1}\,s^{-1}$. Geschwindigkeitsbestimmend für die Abbruchreaktion müssen daher Diffusionsprozesse, d.h. k_S und k_T sein.

Neuere Untersuchungen ergaben, dass Translationsdiffusion und Segmentdiffusion in unterschiedlicher Weise vom Umsatz abhängen (Abb.4):

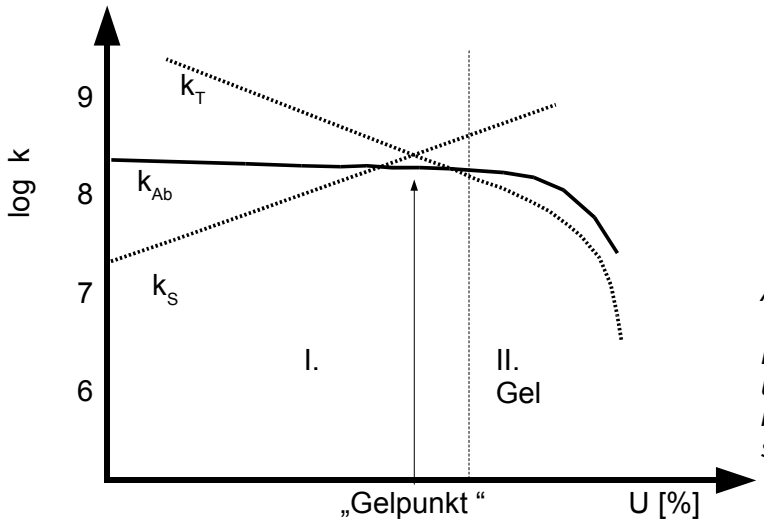


Abb.4

Einfluss von Translationsdiffusion (k_T) und Segmentdiffusion (k_S) auf die Abbruchgeschwindigkeit einer radikalischen Polymerisation (schematisch).

k_S nimmt mit dem Umsatz zu, da mit steigender Polymerkonzentration im System die Solvatation der Kettenradikale schlechter wird und in den geschrumpften Radikalknäueln die aktiven Kettenenden schneller an die Teilchenoberfläche diffundieren.

k_T nimmt hingegen mit dem Umsatz ab, da mit steigender Polymerkonzentration die Viskosität des Mediums laufend zunimmt.

Im **Umsatzbereich I** (siehe Abb.2) wird die Zunahme von k_S durch die Abnahme von k_T gerade kompensiert, sodass $k_{Ab} \approx$ konstant und $v_{Br} / [M]\,[\,I\,]^{1/2} \neq f(U)$ ist. Die Polymerisation zeigt einen **stationären** Verlauf.

Ab einem bestimmten Umsatz ist die Polymerkonzentration so hoch, dass sich die Polymermoleküle gegenseitig durchdringen (Gelpunkt): Es kommt zu mechanischen Verschlaufungen („Entanglements“) zwischen den langen verknäuelten Ketten.

Im **Umsatzbereich II** ist dann die Abnahme der Translationsdiffusion der Kettenradikale mit dem Umsatz viel steiler als die Zunahme der Segmentdiffusion, so daß k_{Ab} um 3 - 4 Dekaden abnimmt: Es kommt zu der oben erwähnten Selbstbeschleunigung der Polymerisation, zum **Geleffekt** (quantitative Beschreibung des Effektes durch das Modell von O’ Driscoll und North sowie durch die empirischen Gleichungen von Friis und Hamielec).

Durch weitere Zunahme des Umsatzes bzw. des Polymeranteils verarmt das System an Monomer soweit, dass die Glasübergangstemperatur T_G der Reaktionsmischung merklich ansteigt. Bei einem bestimmten Umsatz übersteigt schließlich T_G die Polymerisationstemperatur, so dass die Reaktionsmischung nun glasartig erstarrt.

Im **Umsatzbereich III** ist schließlich auch die Beweglichkeit der kleinen Monomermoleküle so stark behindert, dass k_W bzw. v_{Br} auf den Wert Null abfällt (**Glaseffekt**). Weiter entstehende Radikale werden im Glas eingefroren und können mehrere Tage beständig sein.

Die Zunahme des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz beim Geleffekt lässt sich kinetisch deuten: Da der Polymerisationsgrad der kinetischen Kettenlänge proportional ist, sollte man bei Erhöhung von v_{Br} auch eine Erhöhung des Polymerisationsgrades erwarten, vorausgesetzt natürlich, dass v_{Ab} unverändert bleibt. Während im stationären Zustand der Polymerisation ein Anstieg der Radikalkonzentration (z.B. durch Erhöhung von [I] oder von T) immer eine Beschleunigung der Abbruchreaktion zur Folge hat, bleibt v_{Ab} im Bereich des Geleffektes konstant; Je mehr nämlich die Viskosität ansteigt, desto größer wird zwar die Radikalkonzentration, desto kleiner wird jedoch die Abbruchkonstante, so dass die resultierende Abbruchgeschwindigkeit nach

$$v_{Ab} = k_{Ab} [R\sim\sim\sim M^*]^2$$

angenähert konstant bleibt. Man beachte also, dass der Anstieg des Polymerisationsgrades beim Geleffekt nicht eine Folge der Verlangsamung der Abbruchreaktion ist, sondern der Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei konstant bleibender Abbruchgeschwindigkeit.

Molekularkinetisch betrachtet resultiert der Anstieg von P_n aus der Zunahme der mittleren Lebensdauer der Kettenradikale, da sie sich im Zeitmittel - durch Behinderung ihrer Diffusion - erst nach längerer Wachstumsphase desaktivieren können, als in einem niedrigviskosen System. Die Ursache für den Geleffekt ist im Grunde die selbe, die auch für die hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten - gekoppelt mit hohen Polymerisationsgraden - bei Emulsionspolymerisationen (im Vergleich mit Polymerisationen in homogenen Systemen) verantwortlich ist, nämlich eine gewisse räumliche Isolierung der Kettenradikale gegeneinander.

Die Kenntnis des Geleffektes ist insbesondere für die Beherrschung von Polymerisationsreaktionen im technischen Maßstab unerlässlich. Mit dem gleichzeitigen Anstieg von v_{Br} und P_n ist nämlich eine noch raschere Zunahme der Viskosität verbunden. Die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit in dem viskosen und im Wärmeaustausch stark behinderten System führt infolge der frei werdenden Polymerisationswärme zum Temperaturanstieg und dadurch zur zusätzlichen Beschleunigung der Polymerisation. Gelingt es nicht, die Polymerisationswärme durch geeignete Maßnahmen abzuführen, kann es zum explosionsartigen Verlauf der Reaktion, zum „Durchgehen“ der Reaktion kommen.

Den Geleffekt kann man durch Zusatz von Lösungsmittel (Herabsetzen der Polymerkonzentration) oder von Reglern (Bildung kürzerer Ketten) unterdrücken. Beide Maßnahmen bewirken eine Verringerung der Viskosität des polymerisierenden Systems. Zur kontinuierlichen Verfolgung von v_{Br} von kleinen Umsätzen an bis zur Selbstbeschleunigung der Polymerisation beim Geleffekt sind dilatometrische Untersuchungen besonders geeignet. Der Verlauf von P_n lässt sich über Polymerisationsversuche unter denselben Bedingungen untersuchen, die nach verschiedenen Zeiten (Umsätzen) abgebrochen werden. Es ist dabei allerdings zu beachten, dass die von den isolierten Proben bestimmten Polymerisationsgrade nicht dem momentan gebildeten Polymeren, sondern dem bis zum jeweiligen Umsatz U insgesamt entstandenen Polymergemisch entsprechen. Für die momentan entstandenen Polymerisationsgrade ist durch den Geleffekt ein noch steilerer Anstieg von P_n mit dem Umsatz zu erwarten.

II.2.1.2.e Dilatometrische Untersuchung der Kinetik

e.1 Dilatometrie

Die Dilatometrie ist eine analytische Methode, durch die Volumenänderungen eines Systems sehr genau erfasst werden können. Sie wurde ursprünglich zur Bestimmung von Wärmeausdehnungskoeffizienten flüssiger und fester Stoffe eingesetzt und fand später eine breite Anwendung in der Metallurgie.

Wegen der Abnahme des spezifischen Volumens (bzw. Zunahme der Dichte) beim Übergang von Monomeren zu Polymeren lässt sich auch der Umsatz bei Polymerisationsreaktionen durch Beobachtung der eintretenden Volumenkontraktion einfach und sehr genau in einem Dilatometer verfolgen. Die Ursache für die Volumenkontraktion liegt in der Verkürzung des intermolekularen Abstandes zwischen Monomermolekülen durch die Polymerisation: Der Austausch einer Doppelbindung und einer van der Waals - Bindung gegen zwei Einfachbindungen pro Monomermolekül kann bei vollständigem Polymerisationsumsatz eine Volumenkontraktion von 20 - 30 % bewirken. Bei Kenntnis der Beziehung zwischen Polymerisationsumsatz und Volumenkontraktion kann man die Umsatz-Zeit-Kurve des polymerisierenden Systems aufnehmen und somit auch die Kinetik der Polymerisation untersuchen. Die Anwendung der Dilatometrie in der Polymerwissenschaft ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass sie eine kontinuierliche Verfolgung von Polymerisationsvorgängen ermöglicht, was insbesondere dann wichtig ist, wenn die Polymerisation autokatalytisch verläuft m.a.w. eine Selbstbeschleunigung (Norrish-Trommsdorff-Effekt) zeigt. Dies ist besonders bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in Masse der Fall.

Das im Praktikum verwendete Dilatometer wird bei der entsprechenden Versuchsanleitung (V.3 Geleffekt; Dilatometrie) beschrieben.

e.2 Bestimmung von Umsatz und Polymerisationsgeschwindigkeit

Primäre Messgröße bei dilatometrischen Untersuchungen ist der Meniskusstand der Sperrflüssigkeit im graduierten Kapillarrohr in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Versuch V.3 Geleffekt; Dilatometrie). Aus der Verschiebung des Meniskus berechnet man zuerst die entsprechende Volumenkontraktion nach

$$\Delta V = \frac{d^2}{4} \pi \Delta H$$

ΔV = Volumenänderung während der Polymerisation [cm^3]
ΔH = $H_t - H_0$ = Verschiebung des Meniskusstandes [cm]
H_0, (H_t) = Meniskusstand zur Zeit t = 0
d = Kapillardurchmesser [cm]

Bei Kenntnis des Ausgangsvolumens des Monomeren bei der Polymerisationstemperatur $V_{0,PT}$ und der Volumenkontraktion ΔV während der Polymerisation erhält man in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln den Umsatz U in % nach der Gleichung:

$$U = \frac{\Delta V}{V_{0,Tp} K_{\Delta V}} \cdot 100$$

Dabei ist $K_{\Delta V}$ der sog. Kontraktionsfaktor, um den sich das Ausgangsvolumen des Systems bei einem Polymerisationsumsatz von 100 % durch Kontraktion verringert und der für ein jedes Monomer charakteristisch ist. Da bei einem in homogener Phase polymerisierenden System, bei dem das entstehende Polymer im eigenen Monomer löslich ist, bei keinem Umsatz bzw. Polymerkonzentration eine thermodynamisch ideale Lösung vorliegt, kann man die während der Polymerisation zu erwartende Volumenkontraktion nicht einfach über die Differenz der spezifischen Volumina bzw. der Dichten von reinem Monomer und reinem Polymer berechnen. Die Volumenkontraktion wird vielmehr von der Differenz der partiellen spezifischen Volumina v_{sp} bzw. der scheinbaren Dichten ρ_s von Monomer M und Polymer P in der Mischphase bestimmt. Der Kontraktionsfaktor ergibt sich daher für die betreffende Polymerisationstemperatur nach:

$$K_{\Delta V} = \frac{v_{sp,M} - v_{sp,P}}{v_{sp,M}} = \frac{\rho_{s,P} - \rho_{s,M}}{\rho_{s,P}}$$

Die partiellen spezifischen Volumina werden über die Dichte der Lösungen des Polymeren im eigenen Monomeren bestimmt. Man kann den Zusammenhang zwischen U und ΔV auch empirisch, d.h. auf dem Weg der Eichung ermitteln. Hierzu werden die Polymerisationsumsätze z.B. gravimetrisch bestimmt und mit den unter gleichen Bedingungen im Dilatometer gemessenen Volumenkontraktionen korreliert.

Das Ausgangsvolumen $V_{0,Tp}$ des Systems bei der Polymerisationstemperatur T_P wird aus dem Monomervolumen $V_{0,ZT}$ bei Zimmertemperatur T_Z über den Ausdehnungskoeffizienten α_M des Monomeren nach

$$V_{0,PT} = V_{0,ZT}[1 + \alpha_M(T_P - T_Z)]$$

oder bei Kenntnis der Dichte des Monomeren ρ_M^{Tp} bei der Polymerisationstemperatur T_P über die Monomereinwaage m_M nach folgender Gleichung berechnet

$$V_{0,Tp} = m_M / \rho_M^{Tp}$$

Die zu verschiedenen Polymerisationszeiten berechneten Umsätze werden gegen die Zeit t in Minuten aufgetragen. Die experimentell erhaltene Umsatz-Zeit- Kurve lässt sich durch eine empirische Gleichung der Form

$$U = a\,t + b\,t^2 + c\,e^{(0{,}05\,t)}$$

beschreiben, wobei a, b und c Anpassungsparameter sind, die sich nicht ohne weiteres mit der Kinetik der Polymerisation verknüpfen lassen. Die Regression führt man am besten mit einem geeigneten Computerprogramm am PC durch.

Durch Differentiation der angepassten Umsatz-Zeit-Gleichung erhält man die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br}^* zur Zeit t zuerst in der Einheit [%Umsatz / Min].

$$\frac{dU}{dt} = v_{Br}^*$$

Die Umrechnung dieser experimentell gefundenen Polymerisationsgeschwindigkeiten in die für kinetische Betrachtungen übliche Einheit [Mol dm^{-3} s] erfolgt nach

$$v_{Br}^{exp}\,[\mathrm{Mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}] = v_{Br}^{*}\,[\%\ /\ \mathrm{Min}] \cdot \frac{m_M}{6 \cdot M_M \cdot V_{Tp}}$$

m_M = Einwaage [g]

M_M = Molmasse des Monomeren [g Mol_{-1}]

V_{Tp} = Volumen [ml] des polymerisierenden Systems beim Umsatz U und der Polymerisationstemperatur T_P; $V_{Tp} = V_{0,Tp} - \Delta V$;

Die obige Gleichung erspart das Umrechnen der Einheiten, da man in ihr direkt die Größen in den üblichen Einheiten einsetzten kann.

Literatur zur Dilatometrie:

1. G.V. Schulz, G. Harborth: Über eine dilatometrische Methode zur Verfolgung von Polymerisationsvorgängen, Angew. Chemie (A) 59, 90 (1947);
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.5, 83ff (1966);
3. S. Nichols, R.G. Flowers: Prediction of Shrinkage in Addition Polymerizations, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.42, No.2, 292 (1950);
4. C.E.M. Morris, A.G. Parts: Conversion Factors in Dilatometry, Polymer 8, 443 (1967).

Literatur zum Geleffekt:

5. G. Henrici-Olive', S. Olive': „Polymerisation", Verlag Chemie Weinheim (1969);
6. G. Odian: „Principles of Polymerization", 3. Ed., John Wiley & Sons (1991);
7. D. Panke, M. Stickler, W. Wunderlich, Makromol. Chem. 184, 175 (1983);
8. K.F, O'Driscoll, Pure & Appl. Chem. 53, 617 (1981);
9. N. Friis, A.E. Hamielec, ACS-Symp. Ser. 24, 82 (1976).

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

II.2.1.3 Emulsions-Polymerisation (EP)

II.2.1.3.a Das Prinzip der Emulsionspolymerisation

Das Arbeiten in Emulsion bleibt im Wesentlichen auf Polymerisationsreaktionen beschränkt. Wie bei der Suspensionspolymerisation besteht das Prinzip darin, dass man ein nicht oder nur partiell in Wasser lösliches Monomer in Wasser fein verteilt und in dieser Form zur Polymerisation bringt. Zwischen beiden Verfahren bestehen jedoch folgende wesentliche Unterschiede:

Die Verteilung des Monomeren erfolgt in Gegenwart von Emulgatoren (S), die als grenzflächenaktive Stoffe eine Solubilisierung der Monomere in Wasser in Form von Monomertröpfchen (Grösse: 1-5 µm) bewirken. Die Emulgatoren gewährleisten auch durch Adsorption ihrer Moleküle an der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen (Latexteilchen) deren kolloidale Stabilität. Die Polymerteilchen sind wesentlich kleiner (40-400 nm) als bei der Suspensionspolymerisation. Als Initiatoren verwendet man wasserlösliche Verbindungen ($K_2S_2O_8$, Redoxsysteme). Die Polymerisation findet nicht in den Monomertröpfchen, sondern in den Latexteilchen statt, die in der sog. Teilchenbildungsphase der Polymerisation entstehen. Da die Zahl der Latexteilchen mit der Emulgatorkonzentration ansteigt, nimmt auch die Polymerisationsgeschwindigkeit v_P (Monomerumsatz pro Zeit) bei konstanter Initiatorkonzentration mit [S] zu. Die EP ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten. Während bei der Substanz-, Lösungs- oder Perl-Polymerisation eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Erhöhung von [I] oder der Temperatur stets eine Verringerung des Polymerisationsgrades zur Folge hat, lässt sich bei der EP die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Erhöhung von [S] steigern, ohne dass damit ein Abfallen des Polymerisationsgrades verbunden wäre (siehe Kinetik). Die erforderlichen Reaktionstemperaturen sind niedrig, bei der Verwendung von Redoxsystemen zur Initiierung in manchen Fällen sogar unterhalb von 20°C. Der Verlauf einer EP hängt stark von der Wirksamkeit des Emulgators ab. Diese wird von zahlreichen Faktoren wie die Art des Monomeren, pH-Wert der wässrigen Phase, Temperatur u.a. beeinflusst. Die Emulgatoren lassen sich nach der Art ihrer hydrophilen Gruppen in anionenaktive (z.B. Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkalisalze von Fettsäuren u.a.m.), kationenaktive (Aminsalze, quartäre Ammoniumsalze) und nicht ionogene Emulgatoren (z.B. Addukte von Äthylenoxid an Alkylphenole) einteilen. Als Emulgatoren verwendet man in bestimmten Fällen auch wasserlösliche Polymere wie z.B. Polyethylenoxid, Polyvinylalkohol und Salze der Polyacrylsäure. Die Emulgatorkonzentration kann bei einer Emulsionspolymerisation oberhalb oder unterhalb der sogenannten kritischen Micellbildungskonzentration cmc liegen. Emulgatormoleküle bilden bei [S] > cmc in Wasser Micellen, die hydrophobe Monomere ebenfalls aufnehmen können und in solchen Fällen bei der Teilchenbildung auch eine wichtige Rolle spielen. Die Wassermenge variiert bei den üblichen Öl-in-Wasser-Emulsionen zwischen der Hälfte und dem Vierfachen der eingesetzten Monomermenge.

Die Polymerdispersionen (Latices) lassen sich leicht zur Gerinnung bringen, indem man sie in Methanol eingießt oder niedermolek. Elektrolyte (NaCl, Na_2SO_4, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, HCl, Ameisensäure, Essigsäure u.a.) zusetzt, so daß man das Polymerisat waschen und in reiner Form gewinnen kann. Die meisten Latices werden jedoch direkt z.B. als Lackrohstoffe, Klebstoffe, Textil-, Papier- und Lederhilfsmittel verwendet. Allerdings ist die Reinheit eines solchen Emulsionspolymerisates nicht mit der der Perl- oder gar der Substanzpolymerisate zu vergleichen, weil es (jedenfalls mit einem technisch tragbaren Aufwand) nicht möglich ist, die Emulgatorreste vollständig zu entfernen. In manchen Fällen verzichtet man auch ganz darauf, den Emulgator (man spricht gewöhnlich von "Seife") auszuwaschen und verdampft das Wasser auf Walzentrocknern oder durch Zerstäubungstrocknung, wobei das Polymerisat als feiner Grieß bzw. als staubfeines Pulver anfällt. Das ist natürlich nur bei harten, nicht klebenden Polymerisaten mög-

lich, deren Glastemperatur weit über der Raumtemperatur liegt. Überall, wo der Gehalt an Emulgatoren nicht stört, kann die Emulsionspolymerisation mit Vorteil angewendet werden.

Gegenüber den anderen Verfahren bietet die Emulsionspolymerisation folgende verfahrenstechnische Vorteile: Die Polymerisationswärme kann leicht abgeführt werden; Die Viskosität der Latices ist selbst bei hohen Polymergehalten (bis zu 60 %) gering im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen; Es können auch kautschukartige und klebrige Polymerisate mit niedriger Glastemperatur einfach hergestellt werden.

II.2.1.3.b Mechanismus und Kinetik der Emulsionspolymerisation

Im einfachsten Fall liegt bei einer Emulsionspolymerisation ein System aus Wasser (W), einem wenig wasserlöslichen Monomer M (z.B. Styrol, Löslichkeit in Wasser bei 50 °C: $4x10^{-3}$ Mol dm^3), einem Emulgator S („S“ von Seife, z.B. Natrium-Dodecylsulfat $C_{12}H_{25}SO_3Na$) und einem wasserlöslichen Initiator I (z.B. $K_2S_2O_8$) vor. Wir betrachten nur den Fall, dass zu Beginn der Polymerisation [S] > cmc (= Kritische Micellbildungskonzentration) ist. Der Polymerisationsmechanismus wird in diesem Fall durch die moderne Version des Smith-Ewart-Modells beschrieben (siehe R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization, Academic Press 1995, S. 320ff).

Während die Substanz-, Lösungs- und Perlpolymerisationen praktisch nach gleichen Mechanismen und reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten ablaufen (siehe Abschn. 1.2212), weist die Emulsionspolymerisation einen eigenen Mechanismus und eine charakteristische Kinetik auf.

Zum Verständnis des Polymerisationsmechanismus sei kurz die Zusammensetzung der Ausgangsemulsion beschrieben:

Das eingesetzte Monomer befindet sich zu Beginn in Monomertröpfchen, deren Durchmesser in der Größenordnung von 1 - 5 µm liegt. Die Monomertröpfchen sind von einer monomolekularen Schicht Emulgator umgeben und dadurch vor einer Koagulation geschützt. Der Emulgator bildet von der cmc an Micellen, d. h. ihre Moleküle lagern sich mit ihren hydrophoben Teilen nach innen zu größeren Aggregaten von etwa 10 - 100 Molekülen zusammen. In das so entstehende lipophile Innere der Micellen - wo die Paraffinketten zusammenstoßen - können die hydrophoben Monomere eingelagert werden.

Die Micelle ist dann mit Monomeren gequollen. Da das Monomere in Wasser wenn auch nur geringe, doch eine endliche Löslichkeit zeigt, stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den Monomeren im Tröpfchen und in der Wasserphase ein. Da die bei der Polymerisation entstehenden Polymerkügelchen (Latexteilchen) um eine Größenordnung kleiner sind (≈ 40 - 400 nm) als die Monomertröpfchen, Muss man daraus schließen, dass erstere in der wässrigen Phase von kleinsten Primärpartikelchen ausgehend neu aufgebaut werden.

Die Tatsache, dass die Zahl der Polymerteilchen pro dm^3 um so größer und ihr Durchmesser entsprechend um so kleiner ist, je höher die Emulgatorkonzentration ist, legt die Vermutung nahe, dass bei der Bildung der Primärkeime die Emulgatormoleküle eine wichtige Rolle spielen.

Insgesamt lässt sich eine Emulsionspolymerisation in drei charakteristische Phasen oder Intervalle unterteilen:

b.1 Teilchenbildungphase (auch Nucleierung):

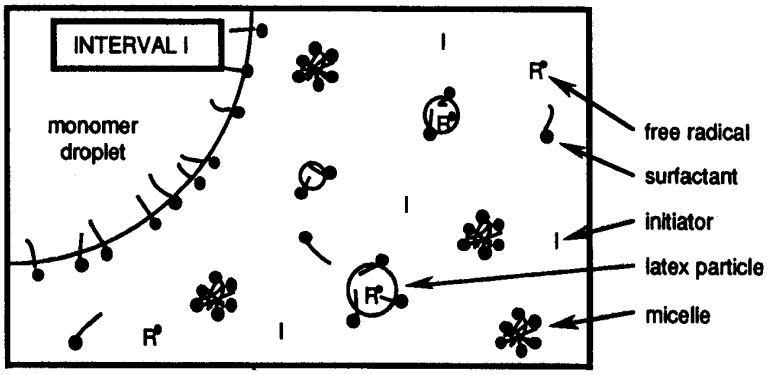


Abb.5:
Intervall I (Teilchenbildung):
Bildung von Oligomerradikalen R in der wässrigen Phase;*
Bildung neuer Primärteilchen durch Radikaleintritt in mit Monomer gequollene Micellen (Nucleierung);
Bildung von Latexteilchen durch Polymerisation in den Micellen. Verbrauchtes Monomer wird aus den Monomertröpfchen über die wässrige Phase nachgeliefert; Da $[M]_L$ *= konstant ist und* N_c *(= Zahl der Mini-Polymerisationsreaktoren) ansteigt, nimmt auch* v_{Br}^E *zu.*

Der in der Wasserphase gelöste Starter (z.B. $K_2S_2O_8$) zerfällt unter Bildung kleiner Initiatorradikale:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 \cdot {}^*SO_4^-$$

Die Sulfatradikale reagieren mit dem im Wasser gelöstem Monomeren M, wobei Oligomerradikale entstehen (Kettenwachstum):

$${}^*SO_4^- + nM \rightarrow {}^*M(M)_{n-1}\,SO_4^- \quad (=\text{“R*“})$$

Eine mögliche Abbruchreaktion zwischen zwei Oligomerradikalen verringert lediglich die Radikaleffizienz f. Wachstum der Initiatorradikale erfolgt zum Teil bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad z_{krit}, bei dem die Spezies oberflächenaktiv werden, zum Teil auch bis $P = j_{krit}$, wobei die Oligomerradikale in Wasser unlöslich werden und koagulieren (für Styrol ist $z_{krit} = 3$ und $j_{krit} = 5$).

Zur Teilchenbildung (Bildung von Primärpartikeln) kann es grundsätzlich durch folgende Ereignisse kommen:

- Eintritt eines z-mer-Radikals in eine bereits existierende Micelle (micellare Nucleierung, wichtigste Form, wenn [S]>cmc);
- Aggregation von z-mer-Radikalen mit Emulgatormolekülen unter Bildung einer Micelle (Micellen sind dynamische Spezies, die Verweilzeit eines Emulgator- oder z-mer-Moleküls in einer Micelle liegt bei 10^{-6} s);
- Koagulation von (unlöslichen) j-mer-Radikalen über ihre hydrophoben Molekülteile zu Precursor-Partikel, die über die polaren Kopfgruppen der eingebauten Initiatorradikale kolloidal stabil sind (= homogene Nucleierung, verantwortlich für Teilchenbildung bei EP ohne bzw. mit sehr wenig Emulgator; Für EP mit [S]>cmc kinetisch unbedeutend).
- Koagulation zwischen Primärpartikel (bei kleinem [S] häufiger)

Da die Monomerkonzentration im Inneren der Precursor-Teilchen viel höher ist als in der wässrigen Phase, lösen die dort eingeschlossenen Oligomerradikale sofort eine schnelle Polymerisation aus, infolgedessen die Größe der Primärteilchen rasch zunimmt. Da zur Stabilisierung der zunehmenden Grenzfläche zwischen Wasser und organischer Phase immer mehr Emulgator benötigt wird, sinkt [S] während der Teilchenbildung laufend.

Teilchenbildung ist beendet, wenn durch Größe und Anzahl der entstandenen Primärpartikel ein Schwellenwert der insgesamt erzeugten Grenzfläche erreicht ist, ab dem die in der wässrigen Phase neu entstehenden z-mer-Radikale eher von den bereits existierenden Teilchen eingefangen werden, als sie selbst neue Teilchen bilden; M.a.W. die Einfangrate bereits existierender Primärteilchen für neue z-mer-Radikale ist höher als die Geschwindigkeit der Bildung neuer Primärteilchen aus denselben Radikalen. Am Ende der Teilchenbildungsphase liegen N_c Latexteilchen pro Volumeneinheit der wässrigen Phase vor; N_c bleibt nun bis zum Ende der EP konstant.

Primärpartikel wie auch die aus ihnen entstehenden Latexteilchen werden durch eine elektrisch geladene „Haut“ an ihrer Oberfläche vor Koagulation geschützt (elektrostatische Stabilisierung). Die elektrischen Ladungen entstehen durch Ionisierung der an der Oberfläche adsorbierten Emulgatormoleküle bzw. Initiatorreste.

Die wachsenden Teilchen verbrauchen immer mehr freie Emulgatormoleküle, auch die der noch evtl. unbelegten Micellen. Gegen Ende der Teilchenbildungsphase sind praktisch alle freien Emulgatormoleküle verbraucht, erkennbar an dem steilen Anstieg der Oberflächenspannung des Systems.

Da die zu Beginn der Nucleierung entstandenen Teilchen mehr Polymermoleküle enthalten und damit größer sind als diejenigen, die gegen Ende der Teilchenbildung entstanden sind, ist die Patikelgrösse um so uneinheitlicher, je länger die Teilchenbildungsphase dauert. Wenn die Teilchenbildung abgeschlossen ist, haben natürlich alle Teilchen die gleichen Wachstumschancen. Will man möglichst monodispere Latices mit enger Teilchengrößenverteilung herstellen, muss daher die Teilchenbildungsphase kurz gehalten werden.

b.2 Wachstumsphase (nach Abschluss der Nucleierung):

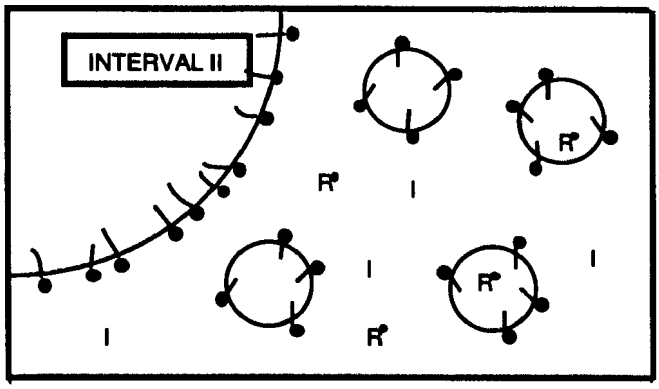


Abb.6: Intervall II (Wachstumsphase):

Es entstehen keine neuen Teilchen mehr, ***N_c*** *bleibt bis zum Ende der Polymerisation* ***konstant****;*

Kleine Latexteilchen wachsen auf Kosten grosser Monomertröpfchen bis zu deren Verschwinden;

Solange Monomertröpfchen vorhanden sind, ist ***$[M]_L$ = konstant****;*

Damit ist auch ***v_{Br}^E = konstant****.*

Primärteilchen sind mit Monomer gequollen, wobei $[M]_L \approx 6$ Mol dm^{-3} ist (in den Monomertröpfchen ist $[M] \approx 10$ Mol dm^{-3}). Befindet sich ein Radikal in einem Teilchen, so findet dort eine rasche Polymerisation (Kettenwachstum) statt:

$$R^* + nM \rightarrow R\text{-}(M)_{n-1}M^* \quad (= \text{„}R\sim\sim\sim M^*\text{“})$$

Das zum Wachstum benötigte Monomer findet die wachsende Kette zunächst innerhalb des Teilchens. Später wird das Monomer aus der wässrigen Phase bezogen, deren Monomerkonzentration solange konstant bleibt, wie noch Monomertröpfchen vorhanden sind. Das Monomer diffundiert aus den Monomertröpfchen über die Wasserphase in die Latexteilchen. In den Latexteilchen bleibt das Monomer/Polymer-Verhältnis und damit auch $[M]_L$ konstant; Dies wird durch die Balance zwischen freier Mischungsenergie (Verdünnungs-

tendenz der Polymer-Monomer-Mischung im Latexteilchen) und der Grenzflächenenergie der Teilchen („Bremse“) gewährleistet. Aus einfachen Berechnungen folgt auch, dass der Transport des Monomeren in die Latexteilchen viel schneller ist als dessen Verbrauch durch Polymerisation.

Die Kette wächst nun so lange, bis das Teilchen ein zweites Radikal einfängt. Infolge des verhältnismässig geringen Volumens eines Latexteilchens ist nämlich die Wahrscheinlichkeit, dass das zweite Radikal mit dem wachsenden Kettenende reagiert und das Wachstum abbricht größer als der Start einer neuen Kette.

Übertragungsreaktionen auf Monomer- sowie auf bereits entstandene Polymermoleküle sollen nicht berücksichtigt werden. Dann gilt für den Kettenabbruch (schematisch):

$$R\sim\sim\sim M^* + R^* \rightarrow R\sim\sim\sim M\text{-}R$$

Die für die Emulsionspolymerisation charakteristische Kinetik kommt u.a. dadurch zustande, dass infolge der Kleinheit der Latexpartikel in einem solchen Teilchen neben vielen Monomer- und toten Polymermolekülen (einige 100) nur **ein** Radikal existenzfähig ist. Wird ein zweites Radikal von dem Teilchen eingefangen, in dem bereits ein Kettenradikal „wächst“, findet durch Reaktion zwischen Kettenradikal und z-mer-Radikal sofort Kettenabbruch statt, ehe es zum Start des Wachstums einer neuen Kette kommen kann. Erst beim Eintritt eines weiteren Radikals in das Latexteilchen kommt es erneut zum Kettenwachstum. In einem bestimmten Latexteilchen folgt also auf eine Periode des Wachstums immer eine im Durchschnitt gleich lange Periode der Stagnation. Von einer genügend großen Zahl von Teilchen ist daher zu einer bestimmten Zeit immer gerade die Hälfte mit einem Radikal besetzt und die andere Hälfte enthält kein Radikal. Die mittlere Zahl von Radikalen in einem Latexteilchen beträgt daher $\langle n \rangle \leq 1/2$.

b.3 Verarmungsphase (nach Verschwinden der Monomertröpfchen):

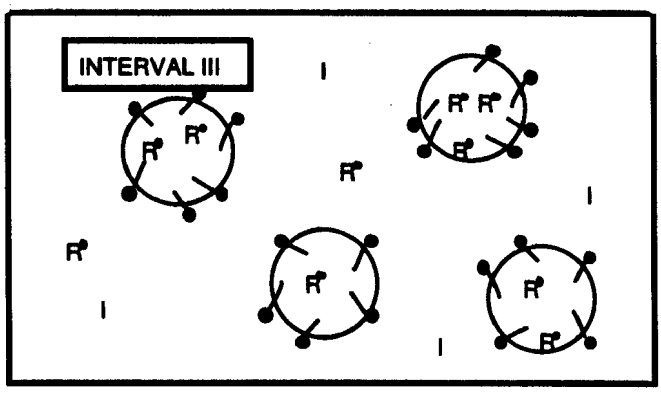


Abb.7: Intervall III (Verarmungsphase):

Monomertröpfchen (Monomerreservoirs) sind verbraucht; Latexteilchen wachsen weiter, Polymerisation verbraucht Restmonomere in den Latexteilchen;

Damit ***nehmen*** $[M]_L$ ***und*** v_{Br}^E *bis zum Ende der Polymerisation* ***ab****.*

Der ständige Monomerverbrauch durch Polymerisation führt schliesslich dazu, dass nach einem bestimmten Umsatz p die Monomertröpfchen verschwinden und damit der Nachschub an Monomermolekülen aufhört. Die Polymerisation wird durch Restmonomere in den Latexteilchen fortgesetzt, bis auch dort das Monomer verbraucht ist. Durch den nun hohen Polymeranteil nimmt die Viskosität im Teilchen stark zu, die Abbruchwahrscheinlichkeit nach Eintritt eines weiteren Radikals wird verringert. Durch das vergrösserte Volumen der Teilchen können diese nun auch zwei oder mehrere wachsende Kettenradikale gleichzeitig enthalten. Somit kann es in den Latexteilchen zum Geleffekt bzw. bei sehr hohen Umsätzen zum Glaseffekt kommen.

II.2.1.3.c Polymerisationsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad

Es wurde experimentell mehrfach nachgewiesen, dass die Polymerisation überwiegend in den Latexteilchen (= „Minireaktoren“) erfolgt. Eine Polymerisation in Micellen ist auf kleine Umsätze von 10 – 20% begrenzt. Es ist daher zu erwarten, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit (= Monomerumsatz pro Zeit- und Volumeneinheit) der Zahlendichte der Latexteilchen proportional ist.

Ist $[M]_L$ die Monomerkonzentration und $\langle n \rangle$ die mittlere Zahl von Radikalen in einem Latexteilchen, so ist die Zahl der Wachstumsschritte (= verbrauchter Monomermoleküle) pro Zeiteiheit in einem Latexteilchen = $k_w[M]_L\langle n \rangle$. Ist M_0 die Molmasse des Monomeren, N_{cr} die Teilchenzahl im Gesamtvolumen (diskrete plus kontinuierliche Phase), dann ist der Monomerumsatz in Masse umgesetztes Monomer m_M pro Zeiteinheit:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{k_W [M]_L \langle n \rangle M_0 N_{cr}}{N_A}$$

wobei m_M stets die Monomermasse im Gesamtvolumen und N_A die Avogadro-Zahl ist.

Führt man den Monomerumsatz p (= $(m_M^0-m_M)/m_M^0 = 1 - (m_M/m_M^0) \leq 1$; m_M^0 = Anfangsmasse an Monomer pro Gesamtvolumen) und die Teilchenzahl N_c im Volumen VW der Wasserphase ein, so ist $N_c = N_{cr}/V_W$ und die Polymerisationsgeschwindigkeit in der gängigsten Formulierung als Monomerumsatz pro Zeiteinheit:

$$V_{Br}^E = \frac{dp}{dt} = \frac{M_0 V_W}{m_M^0 N_A} k_W [M]_L \langle n \rangle N_C$$

wobei $\langle n \rangle N_c/N_A = [R\sim\sim\sim M*]^E$ = Konzentration wachsender Kettenradikale in Mole/Volumen der Wasserphase V_W ist (Index „E“ für Emulsionspolymerisation).

Eine Berechnung der Teilchenzahldichte N_c ist am einfachsten nach der Smith-Ewart-Theorie möglich (siehe R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization, Academic Press 1995, S. 321ff).

Annahmen:

- Teilchenbildung erfolgt ausschließlich durch Eintritt eines Radikals R∗ in eine Mizelle ($[S]_{t=0} > cmc$);
- Austrittsgeschwindigkeit von R∗ < Eintrittsgeschwindigkeit von R∗ < Abbruchgeschwindigkeit v_{Ab};
- Jeder weitere Eintritt von R∗ bewirkt abwechselnd Abbruch eines laufenden oder Start eines neuen Kettenwachstums, d.h. Latexteilchen enthält abwechselnd <u>ein</u> Radikal (Wachstum) oder <u>kein</u> Radikal (Stagnation); Geleffekt wird vernachlässigt;
  M.a.W.: $[R\sim\sim\sim M*]^E = N_c / (2 N_A)$; $dN_c/dt = v_{St}$ (in der Teilchenbildungsphase);
- Teilchenbildungsphase ist beendet, wenn Mizellen verschwunden sind. Dies ist der Fall, wenn die entstehenden und wachsenden Partikel so viel Emulgatormoleküle adsorbiert haben, dass [S] < cmc wurde; Da die Grenzfläche mit Zahl und Größe der Teilchen wächst, ist $N_c = f([S]_{t=0} = [S])$;
- $N_C = v_{St} \int_0^{t_1} dt$ (t_1 = Ende der Teilchenbildungsphase);
- $N_c = f(v_{St}, [S])$ (= Latexteilchenzahl am Ende der Teilchenbildungsphase).

Die exakte Berechnung (siehe Literatur) ergibt mit $v_{St} \sim [I]$:

$$N_c = \text{konst. } v_{St}^{2/5} [S]^{3/5} = \text{konst. } [I]^{2/5} [S]^{3/5}$$

Da $v_{Br}^E \sim k_w\ [R\sim\sim\sim M^*]^E\ [M]_L$ und $[R\sim\sim\sim M^*]^E \sim N_c$, resultiert für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der allgemein bestätigte Zusammenhang:

$$v_{Br}^E \sim [I]^{2/5}\,[S]^{3/5}\,[M]_L$$

Da bei dem angenommenen Mechanismus Kettenabbruch nur zwischen einem Kettenradikal und einem Oligomerradikal möglich ist und die Länge des Oligomers ($<j_{krit}$) vernachlässigt werden kann, wird für den Kopplungsgrad k = 1 gesetzt. Ohne Kettenübertragung ist dann

$$P_N^E = \frac{v_{Br}^E}{V_{Ab}} = \frac{v_{Br}^E}{V_{St}} = \frac{\text{konst.}\cdot[I]^{2/5}\,[S]^{3/5}\,[M]_L}{[I]} \sim \frac{[S]^{3/5}\,[M]_L}{[I]^{3/5}}$$

Insgesamt ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

Tabelle 3 Kinetische Abhängigkeiten der Emulsionspolymerisation

	N_c	v_{Br}^E	P_n^E
[S] ↑	↑ ~ $[S]^{3/5}$	↑ ~ $[S]^{3/5}$	↑ ~ $[S]^{3/5}$
[I] ↑	↑ ~ $[I]^{2/5}$	↑ ~ $[I]^{2/5}$	↓ ~ $[I]^{-3/5}$
T ↑	↑	↑	↓

Das Phasenvolumenverhältnis Monomer : Wasser („Flottenverhältnis“) hat auf N_c , v_{Br}^E und P_n^E praktisch keinen Einfluss.

Der Verlauf der für die Emulsionspolymerisation wichtigsten Größen: Teilchenzahl N_c, Monomerkonzentration in den Latexteilchen $[M]_L$, Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Umsatz U als Funktion der Zeit ist in der folgenden Abbildung für die drei Phasen der Emulsionspolymerisation schematisch dargestellt:

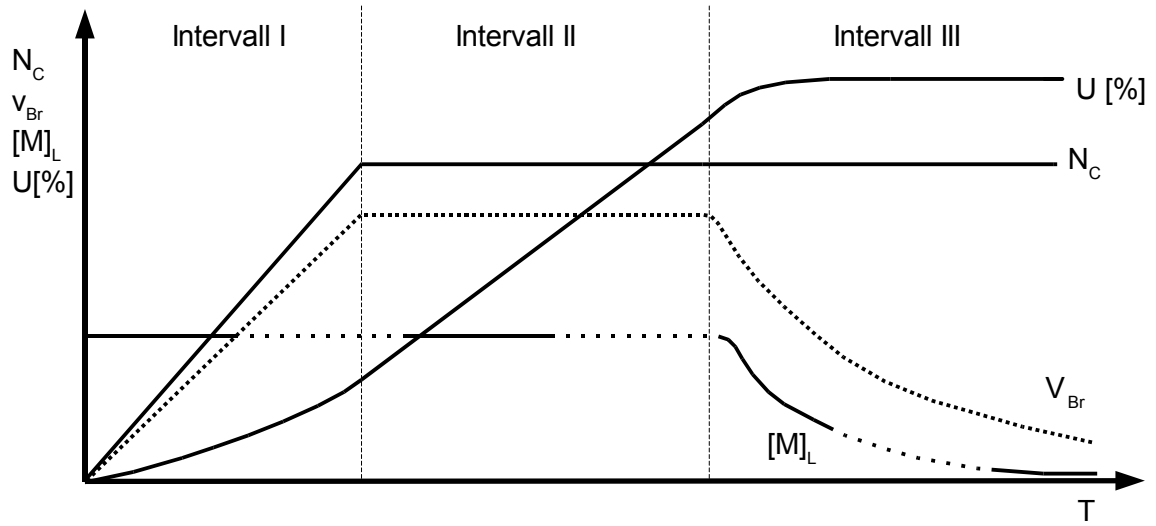


Abb.8: Schematischer Verlauf der die Kinetik der Emulsionspolymerisation bestimmenden Größen in den drei Intervallen der Polymerisation.

Der Verlauf Verlauf von Monomerumsatz p und Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} mit der Zeit t in den drei Intervallen einer Emulsionspolymerisation läßt sich auch experimentell bestätigen:

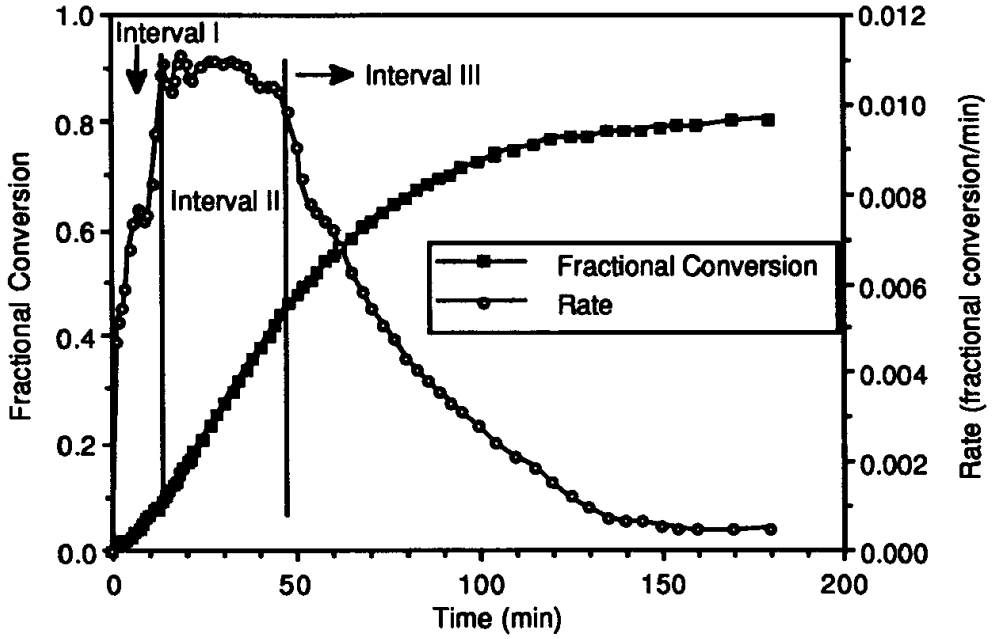


Abb.9 Verlauf von Monomerumsatz p (fractional conversion) und Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} (rate) mit der Zeit t .

II.2.1.3.d Kinetische Vorteile der Emulsions-Polymerisation (EP):

Es folgt aus den vorgestellten Mechanismen und den abgeleiteten Beziehungen für v_{Br}^E und P_n^E:

1. Durch Anheben von [S] kann man gleichzeitig v_{Br} und P_n erhöhen; Bei homogenen („H“) Polymerisationen (Substanz-, Lösungs- und Perlpolymerisation) ist dies nur durch Erhöhung von [M] möglich;
2. Bei vergleichbarer Startgeschwindigkeit $v_{St}^H = v_{St}^E$ und Monomereinsatz pro dm³ Reaktorinhalt $[M]_H = [M]_E$ ist $v_{Br}^E \gg 10 \cdot v_{Br}^H$ und $P_n^E \gg 10 \cdot P_n^H$.

Die deutlich höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten in Emulsion sind mit den höheren Radikalkonzentrationen pro dm³ Polymerisationsansatz zu erklären, d.h. durch $[R\sim\sim\sim M^*]^E > [R\sim\sim\sim M^*]^H$;

Die ebenfalls höheren Polymerisationsgrade folgen wiederum aus dem Abbruchmechanismus: Da bei einer Emulsionspolymerisation Kettenabbruch nur zwischen einem Ketten- und einem kurzen Oligomerradikal möglich ist und in den Intervallen I und II $[R\sim\sim\sim M^*]^E > [R^*]^E$, ist die mittlere Lebensdauer (= Wachstumsdauer) der Kettenradikale länger als bei homogenen Polymerisationsverfahren.

II.2.1.4 Copolymerisation in homogener Phase

Neben der Homopolymerisation, d. h. der Polymerisation eines Monomeren, kommt der Copolymerisation verschiedener Monomerer in der Technik eine große Bedeutung zu. Das Zusammenpolymerisieren zweier oder mehrerer Monomerarten zu Polymeren, an deren Aufbau alle eingesetzten Monomere beteiligt sind, bezeichnet man allgemein als Copolymerisation (auch „Mischpolymerisation“). Durch die Copolymerisation ist es möglich, die Eigenschaften der einzelnen Polymeren miteinander zu verbinden und zu überbrücken. So lassen sich Kunststoffe durch Copolymerisation herstellen, deren Eigenschaften auf den jeweiligen Verwendungszweck sorgfältig abgestimmt sind. Das Verfahren dient der Abwandlung der Eigenschaften synthetischer Polymerwerkstoffe und ist daher technisch sehr verbreitet (SBR, ABS, SAN u.a.m.)

Darüber hinaus kann die Copolymerisation bei wissenschaftlichen Untersuchungen, z.B. bei Erforschung der Kinetik und des Mechanismus der Polymerisation wertvolle Hinweise geben.

Aus der Zusammensetzung der Copolymerisate lassen sich z.B. Maßzahlen für die relativen Reaktionsfähigkeiten verschiedener Monomerer gegenüber wachsender Polymerketten ableiten.

Keineswegs ergeben alle Vinyl- und Divinylverbindungen, die für sich allein gut polymerisierbar sind, in allen Fällen auch Copolymerisate. So ist es z.B. nicht möglich, Butadien mit den leicht homopolysierbaren Vinylverbindungen Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid und Vinyläther zu copolymerisieren. Andererseits können ungesättigte Verbindungen, die allein nicht polymerisierbar sind, z.B. Maleinsäureanhydrid oder Crotonsäureester, mit bestimmten Monomeren leicht copolymerisiert werden (z.B. Maleinsäureanhydrid mit Styrol, α-Methylstyrol oder Ethylen).

Bringt man zwei Monomere zusammen zur Polymerisation, so erhält man in der Regel Makromoleküle, an deren Aufbau beide Monomere beteiligt sind, ohne daß man von vornherein erwarten kann, im Polymermolekül das gleiche Mischungsverhältnis der Komponenten wiederzufinden wie in der Monomerenmischung. Im Extremfall entsteht sogar eine Mischung, in der die beiden eingesetzten Monomeren als Homopolymerisate vorliegen. Der andere Extremfall - der gar nicht so selten ist - liegt vor, wenn die Copolymerisation vor der Homopolymerisation so stark bevorzugt ist, daß unabhängig von der Konzentration der Monomeren in der Ausgangsmischung nur Copolymermoleküle entstehen, in denen sich die verschiedenen Monomerbausteine regelmäßig (alternierend) abwechseln. Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Idealfall derjenigen Mischpolymerisate, deren Makromoleküle, bei statistischer Verteilung der Struktureinheiten, genau das Mischungsverhältnis der Monomerenmischung besitzen.

Welches Verhalten eine Monomerenmischung im einzelnen zeigt, d.h. in welchem Verhältnis die Monomermoleküle in die Copolymerkette eingebaut werden, wird weitgehend durch die Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverhältnisse der am Kettenwachstum beteiligten Reaktionen bestimmt.

Kinetisch betrachtet liegt - wie bei der Homopolymerisation - eine typische Kettenreaktion mit Start-, Wachstums- und Abbruchreaktionen vor. Am Kettenwachstum sind jedoch bei der Copolymerisation mehrere Monomerarten beteiligt. Bei einer binären Copolymeristion zweier Monomeren M_1 und M_2 gilt folgendes Reaktionsschema:

Start (Zerfall des Initiators I und Bildung zweier Radikalarten):

$$\text{Initiator I} \xrightarrow{k_z} 2R^*$$
$$R^* + M_1 \longrightarrow R\text{-}M_1^*$$
$$R^* + M_2 \longrightarrow R\text{-}M_2^*$$

Wachstum (Anlagerung von Monomeren M_1 und M_2 an Kettenradikale beliebiger Länge):

$$R\sim\sim\sim M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R\sim\sim\sim M_1\text{-}M_1^* \qquad v_{11} = k_{11}\,[R\sim\sim\sim M_1^*]\,[M_1]$$
$$R\sim\sim\sim M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} R\sim\sim\sim M_1\text{-}M_2^* \qquad v_{12} = k_{12}\,[R\sim\sim\sim M_1^*]\,[M_2]$$
$$R\sim\sim\sim M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} R\sim\sim\sim M_2\text{-}M_1^* \qquad v_{21} = k_{21}\,[R\sim\sim\sim M_2^*]\,[M_1]$$
$$R\sim\sim\sim M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} R\sim\sim\sim M_2\text{-}M_2^* \qquad v_{22} = k_{22}\,[R\sim\sim\sim M_2^*]\,[M_2]$$

Abbruch (Rekombination und Disproportionierung zwischen gleichen und verschiedenen Radikalsorten beliebiger Länge).

Von besonderer Bedeutung ist die mittlere molare Zusammensetzung des Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung.

Das Einbauverhältnis b von M_1 und M_2 im Copolymer ergibt sich aus dem Verhältnis der Verbrauchsgeschwindigkeiten beider Monomerarten bei der Polymerisation:

$$\frac{[\text{-}M_1\text{-}]}{[\text{-}M_2\text{-}]} = b = \frac{-d[M_1]/dt}{-d[M_2]/dt}$$

$[\text{-}M_1\text{-}]$, $[\text{-}M_2\text{-}]$ = mittlere molare Konzentration an M_1 und M_2 im Copolymerisat;
$[M_1]$, $[M_2]$ = molare Konzentration an M_1 und M_2 in der Monomermischung

Mit $$-\frac{d[M_1]}{dt} = v_{11} + v_{21} \text{ und } -\frac{d[M_2]}{dt} = v_{22} + v_{12} \text{ ist } b = \frac{v_{11} + v_{21}}{v_{22} + v_{12}}$$

und mit der **Stationaritätsbedingung** bezüglich der Konzentration der **beiden Radikalsorten**:

$$\frac{d[R\sim\sim\sim M_1^*]}{dt} = v_{21} - v_{12} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d[R\sim\sim\sim M_2^*]}{dt} = v_{12} - v_{21} = 0$$

(Entstehungsreaktion der einen Radikalsorte ist zugleich die Vernichtungsreaktion der anderen Radikalsorte!)

erhält man die **Copolymerisationsgleichung**:

$$b = \frac{r_1 a + 1}{(r_2/a) + 1}$$

wobei $r_1 = k_{11} / k_{12}$ und $r_2 = k_{22} / k_{21}$ die **Copolymerisationsparameter** des gegebenen Monomerenpaares sind und $a = [M_1] / [M_2]$ ist. R_1 und r_2 lassen sich aus experimentell bestimmten Wertepaaren für a und b nach der Copolymerisationsgleichung bestimmen (siehe unten).

Diese **Mischpolymerisationsgleichung** gilt nur unter folgenden **Voraussetzungen:**

1.) Alle Wachstumsreaktionen (siehe oben) müssen irreversibel sein, d.h. sie dürfen nicht zu Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewichten führen.

2.) Alle aktiven (d.h. wachsenden) Kettenenden müssen nach dem gleichen Mechanismus mit den Monomermolekülen M_1 und M_2 reagieren.

3.) Die Art der dem aktiven Kettenende vorgelegten Struktureinheit darf keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der entsprechenden Wachstumsreaktion ausüben, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und $k_{11}^{\bullet}$ müssen für die beiden folgenden Reaktionen gleich sein:

$$\sim\sim\sim M_1\text{-}M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim\sim M_1\text{-}M_1\text{-}M_1^*$$
$$\sim\sim\sim M_2\text{-}M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim\sim M_2\text{-}M_1\text{-}M_1^*$$

4.) Die Polymermoleküle müssen lang genug sein, damit die am Anfang der Kette gebundenen Initiatorreste die Reaktivität der wachsenden Kettenenden nicht beeinflussen.

5.) Die Sequenzlängen der einzelnen Komponenten müssen gegen die Länge des ganzen Copolymermoleküls klein sein.

6.) Die Zusammensetzung der Monomerenmischung ($[M_1]$ / $[M_2]$) muß am Ort aller elementarer Wachstumsschritte gleich sein (Homogenität).

II.2.1.4.a Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Zusammensetzung der Copolymerisate

a.1 Methode nach Mayo:

Man löst die Copolymerisationsgleichung der Form b = f(a) nach r_2 auf und erhält eine lineare Beziehung zwischen r_2 und r_1 :

$$r_2 = a\frac{r_1 a + 1}{b} - a = r_1\frac{a^2}{b} + \left(\frac{a}{b} - a\right)$$

Nimmt man verschiedene experimentell gefundene Wertepaare für a und b und zeichnet für jedes Wertepaar die zugehörige Gerade r_2 gegen r_1, indem man für r_1 steigende Werte von Null an einsetzt und r_2 nach der Geradengleichung berechnet, so erhält man eine Schar von Geraden, die sich alle in einem Punkt schneiden. Die Koordinaten dieses Schnittpunktes entsprechen den gesuchten Copolymerisationsparametern, da am Schnittpunkt alle experimentell gefundenen Wertepaare für a und b die gleichen r_1- und r_2- Werte besitzen.

a.2 Methode nach Finemann und Ross:

Bei dieser einfacheren und auch genaueren Methode löst man die Copolymerisationsgleichung der Form b = f(a) nach (a/b)(b-1) auf:

$$\frac{a}{b}(b-1) = r_1\frac{a^2}{b} - r_2$$

Trägt man nun in einem Koordinatensystem (a/b)(b-1) auf die Ordinate gegen a^2/b auf die Abszisse auf, erhält man auch eine Gerade, deren Steigung r_1 und der Ordinatenabschnitt für a^2/b = 0 $-r_2$ -entsprechend der Geradengleichung nach Finemann und Ross- ergibt. Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter bestimmt man daher analytisch die Zusammensetzung (□ b) der für verschiedene Monomermischungen (→ a) erhaltenen Copolymerisate, berechnet die Wertepaare für (a/b)(b-1) und a^2/b und berechnet über lineare Regression gemäß obiger Gleichung r_1 und r_2.

a.3 Direkte Anpassung der Analysendaten mit der Copolymerisationsgleichung:

Die Copolymerisationsparameter können auch durch Regression der experimentell gefundenen Wertepaare für x_1 (=Molenbuch von M_1 im Copolymerisat) und X_1 (=Molenbruch von M_1 in der Monomermischung) mit Hilfe der für die mathematishe Beschreibung von Copolymerisationsdiagrammen (siehe unten) üblichen Form der Copolymerisationsgleichung als Fit-Parameter direkt ermittelt werden:

$$x_1 = \frac{r_1 X_1^2 + X_1(1-X_1)}{r_1 X_1^2 + 2X_1(1-X_1) + r_2(1-X_1)^2}$$

Die Regression führt man am besten mit einem geeigneten Computerprogramm am PC durch.

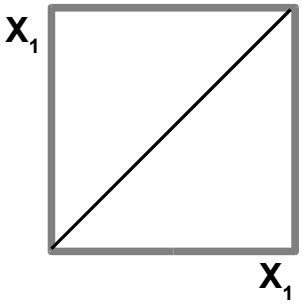
a.4 Copolymerisationsdiagramme

Das Copolymerisationverhalten von Monomermischungen wird in Copolymerisationsdiagrammen dargestellt. Dazu wird x_1 (auf der Ordinate) gegen X_1 (auf der Abszisse) aufgetragen. Zur mathematischen Beschreibung solcher Copolymerisationskurven wird die Copolymerisationsgleichung in der oben gezeigten Form $x_1 = f(X_1)$ verwendet.

Diagramme ohne Wendepunkt:

Ideale Copolymerisation (statistische Anlagerung von M_1 und M_2)

$r_1 = 1$ selten (z.B. Tetrafluorethylen
$r_2 = 1$ + Chlortrifluorethylen)



Schnellere Anlagerung einer Monomerenart (M_1 oder M_2)

$r_1 > 1$, $r_2 < 1$: ——— häufig (z.B. Styrol
$r_1 < 1$, $r_2 > 1$: –··–··–·· + Vinylacetat)
wobei jeweils r1 • r2 = 1 ist
(symmetrische Fälle)

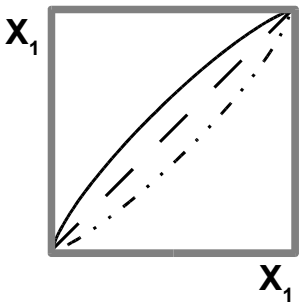
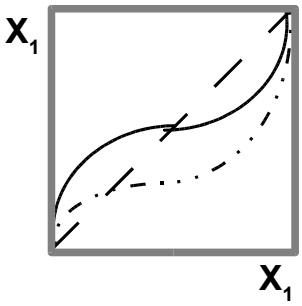


Diagramme mit Wendepunkt (Azeotrop)

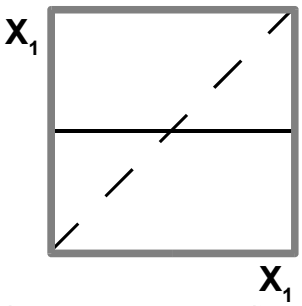
Schnellere Anlagerung der jeweils anderen Monomerart:

$r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 = r_2$: ——— mäßig häufig,
$r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 < r_2$: –··–··–·· (z.B. Butadien mit Acrylnitril, macht Schläuche benzinfest)



Streng alternierende Anlagerung von M1 und M2:

r1 = r2 = 0 selten
(z.B. Stilben + Maleinsäureanhydrid)



Für Grenzfälle nimmt die Copolymerisationsgleichung b = f(a) einfachere Formen an, die sich mit den jeweils festgelegten Bedingungen ergeben:

1. Ideale Copolymerisation:

Bedingung: $r_1 = 1$, $r_2 = 1$
Gleichung : b = a, d.h. $x_1 = X_1$ bzw. $x_2 = X_2$ (für alle a !);

2. Im Azeotrop-Punkt:

Bedingung: $x_1 = X_1$ und damit b = a (nur für den azeotropen Punkt!)
Gleichung : $b = (r_2 - 1) / (r_1 - 1)$;

3. Streng alternierende Copolymerisation:

Bedingung: $r_1 = 0$, $r_2 = 0$
Gleichung: b = 1, d.h. $x_1 = x_2 = 0{,}5$ (für alle a bzw. X_1);

4. Symmetrische Copolymerisationskurven:

a) mit Azeotrop:
Bedingung: $r_1 = r_2 < 1$
Gleichung : $b = \{ r_1 a + 1\} / \{ (r_1 / a) + 1 \}$;

b) ohne Azeotrop:
Bedingung: $k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22}$ oder $r_1 = 1 / r_2$ oder $r_1 \bullet r_2 = 1$
Gleichung : $b = r_1 a$.

Angestrebt werden natürlich in ihrer chemischen Zusammensetzung möglichst einheitliche Copolymerisate. Im Idealfall ($r_1 = r_2 = 1$) und am azeotropen Punkt ist -auch bei diskontinuierlichen Verfahren- das Einbauverhältnis b vom Polymerisations-Umsatz unabhängig und es gilt: b = a. In allen anderen Fällen beschreibt die Copolymerisationsgleichung stets die momentane Zusammensetzung des Copolymerisates, gegeben durch das im Augenblick gerade vorliegende Monomerverhältnis im Reaktionsgemisch. Mit steigendem Umsatz verschiebt sich jedoch die Zusammensetzung der Monomermischung und damit auch b laufend, so daß letztlich uneinheitlich zusammengesetzte, in ihrer Qualität geminderte Copolymere entstehen (Umsatz-Heterogenität der chemischen Zusammensetzung). Dies ist auch bei der experimentellen Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Zusammensetzung der Copolymerisate zu beachten (kleine Umsätze !).

In der Technik polymerisiert man am besten kontinuierlich, in dem man im Reaktor eine Monomermischung mit dem erforderlichen a-Wert vorlegt und während der Polymerisation eine Monomermischung mit dem gewünschten Einbauverhältnis b (mit Austragsgeschwindigkeit des Copolymerisats in Masse / Zeit) zulaufen läßt (auf diese Weise bleibt a im Reaktor konstant).

II.2.2 Anionische (Living-) Polymerisation

II.2.2.1 Allgemeiner Überblick

Wie die radikalische Polymerisation, läuft auch die ionische (anionische oder kationische) Polymerisation nach dem Mechanismus einer Kettenreaktion ab. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation sind die wachstumsfähigen Spezies, die Träger der Reaktionskette, jedoch Makroionen, und zwar Carbanionen (auch $R–O^{(–)}$, $R– S^{(–)}$, $R–N^{(–)}$) im Falle der anionischen Polymerisation und Carbeniumionen (oder Oxoniumionen) im Falle der kationischen Polymerisation.

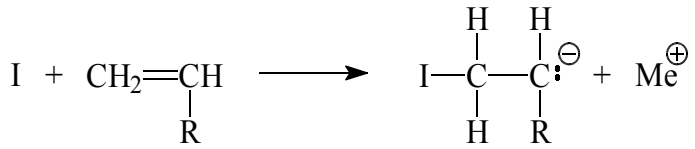
Die Kinetik der ionischen Polymerisation ist wesentlich von der der radikalischen Polymerisation verschieden:

a) Die Startreaktion der ionischen Polymerisation benötigt nur eine geringe Aktivierungsenergie, so daß die Polymerisationsgeschwindigkeit nur wenig von der Temperatur abhängt. Ionische Polymerisationen laufen in vielen Fällen noch bei Temperaturen unter -50 °C mit hoher Geschwindigkeit ab (z.B. die anionische Polymerisation von Styrol bei -70 °C in Tetrahydrofuran oder die kationische Polymerisation von Isobutylen bei -100 °C in flüssigem Ethylen);

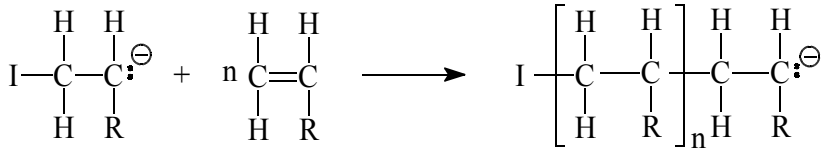
b) Bei der ionischen Polymerisation gibt es keinen zwangsläufigen Kettenabbruch durch Rekombination, weil die wachsenden Kettenenden wegen elektrostatischer Abstoßung ihrer gleichsinnigen Ladungen nicht miteinander reagieren können.

Im Rahmen dieser Einführung sollen nur die wichtigsten Merkmale der anionischen Polymerisation vorgestellt werden. Anionische Initiatoren sind z.B. Alkali - metallorganische Verbindungen (z.B. n-Butyllithium) oder charge-transfer (CT-) Komplexe aus einem Aromaten und einem Alkalimetall (z.B. das System Naphthalinnatrium), Alkalimetalle, Alkaliamide, Grignardverbindungen, Alkalialkoholate, Amine, Phosphane.

Durch Reaktion des Initiators I mit dem Monomer entsteht im Grenzfall ein Carbanion z.B.:



Als Gegenion sichert das entsprechende Alkalikation $Me^{(+)}$ die Elektroneutralität. Damit die Startreaktion ablaufen kann, muß die Elektrophilie der Monomeren reziprok zur Nucleophilie dieser Anionen sein. Ferner lassen sich Vinylmonomere, die in der Lage sind, die negative Ladung des Carbanions zu delokalisieren (z.B. Styrol, α-Methylstyrol, Acryl- und Methacrylsäureester, Acrylnitril), bevorzugt initiieren. In der nachfolgenden Wachstumsreaktion lagern die Carbanionen so lange Monomermoleküle an, bis die Monomerkonzentration auf Null (bzw. auf die der jeweiligen Polymerisationstemperatur entsprechende Gleichgewichtskonzentration, s. Kap.II.1 Chemische Thermodynamik der Polyreaktionen) abgesunken ist. Hierbei entstehen Makroionen mit carbanionischen Kettenenden. Die Wachstumsreaktion ist dann (nach Weglassen des Gegenions):



Im Gegensatz zur radikalischen ist die anionische Polymerisation nicht auf Vinylmonomere beschränkt. Es können auch Aldehyde, Epoxide, cyclische Sulfide, Lactame u.a. polymerisiert werden.

Da es zwischen gleichsinnig geladenen Makroionen keinen Kettenabbruch gibt, lassen sich anionische Polymerisationen unter geeigneten experimentellen Bedingungen so führen, daß die wachstumsfähigen Kettenenden auch nach Verbrauch des gesamten Monomers aktiv bleiben und jederzeit durch Zusatz von weiteren -chemisch gleichen oder verschiedenen- Monomeren die Polymerisation fortsetzen können. Da in diesem Fall die aktiven Kettenenden in ihrer Anzahl und Reaktivität während der gesamten Dauer des Experimentes zur Verfügung stehen, nennt man eine solche Polymerisation nach dem Vorschlag ihres Entdeckers M. Szwarc eine „lebende“ („Living“-) anionische Polymerisation. Living-Polymerisationen sind auch nach anderem als dem anionischen Mechanismus bekannt, wie z.B. die lebende kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF), wobei Protonen, Carbokationen oder Acyliumionen als Initiatoren dienen können.

Im Idealfall einer ionischen Polymerisation liegt der Initiator bereits vor Beginn der Polymerisation quantitativ in der aktiven Form vor, in der er auch während der gesamten Polymerisation verbleibt (angenähert bei Naphthalinnatrium, n-Butyllithium oder Phenyllithium in polaren Lösungsmitteln mit einsamen Elektronenpaaren wie THF, Dioxan, Dimethoxiethan).

Da die Startgeschwindigkeit meistens groß gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit ist (letztere lässt sich durch die Dosiergeschwindigkeit des Monomers variieren), alle Ketten gleichzeitig zu wachsen beginnen und -bei guter Durchmischung des Systems- mit den gleichen Wachstumschancen und der gleichen Geschwindigkeit wachsen und die wachsenden Kettenenden keinen Abbruch (außer mit Verunreinigungen im System) oder Übertragung (bei tieferen Temperaturen vernachlässigbar) erleiden, lassen sich durch lebende anionische Polymerisation Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung (MWD), nämlich einer Poisson - Verteilung herstellen. Die endliche Dispersität der Kettenlängen ist nur eine Folge der Wachstumsstochastik der Kette. Der mittlere Polymerisationsgrad ergibt sich dann einfach aus dem Konzentrationsverhältnis [M] / [I]. In diesem besonders übersichtlichen Fall der anionischen Polymerisation spricht man daher auch von einer „Stöchiometrischen Polymerisation“.

In den meisten Fällen liegen jedoch die Initiatoren und natürlich auch die wachsenden Kettenenden in Form von Gleichgewichten zwischen inaktiven und unterschiedlich aktiven Zuständen vor. Die Lage der Gleichgewichte hängt vor allem von der Polarität des Lösungsmittels ab. So erfolgt die Dissoziation einer metallorganischen Verbindung ausgehend von der polaren kovalenten C - Me - Bindung bis zu den freien (solvatisierten) Ionen über Kontaktionenpaare und Solvat-(„S“) getrennte Ionenpaare:

$$R^{\delta-} - Me^{\delta+} \;\; « \;\; R^- / Me^+ \;\; « \;\; R^- / S / Me^+ \;\; « \;\; R^-(S) \; + \; Me^+(S)$$

wobei die einzelnen Zwischenstufen mit unterschiedlicher - von links nach rechts steigender - Geschwindigkeit mit Monomermolekülen reagieren. Dasselbe gilt natürlich auch für die lebenden metallorganischen Kettenenden des wachsenden Polymers, die die Träger der aktiven Spezies für die Polymerisation sind. Zur Beschreibung der Kinetik des Kettenwachstums ist daher ein ganzer Satz von Geschwindigkeitskonstanten zu berücksichtigen. Darüber hinaus können in unpolaren Lösungsmitteln sowohl die wachsenden Kettenenden als auch die Initiatoren selbst mit höheren, völlig inaktiven Assoziaten im Gleichgewicht stehen (z.B. n-BuLi), wodurch eine kinetische Beschreibung der Polymerisation zusätzlich erschwert wird.

Die Existenz des wachsenden Kettenendes in verschieden aktiven Zuständen führt nicht zwangsläufig zur Bildung von sehr polydispersen Polymerisaten, solange die Verweilzeit τ der Kettenenden in den unterschiedlich aktiven Zuständen klein gegenüber der Gesamtdauer t der

Polymerisation ist. Durch die dynamische Natur der Gleichgewichte kann es also sein, dass eine Kette spontan das Wachstum einstellt und eine andere, bisher inaktive (weil nicht dissoziierte), dafür wieder dissoziiert und weiterwächst. Der Kettenabbruch ist aber nur vorübergehend, denn das inaktive Kettenende kann wieder dissoziieren und hat dann, sofern noch Monomer vorhanden ist, die gleiche Chance, weiterzuwachsen. Da die Dissoziation eines jeden inaktiven Kettenendes ganz dem Zufall überlassen ist, werden alle Ketten, eine genügend lange Polymerisationsdauer vorausgesetzt, gleich lange im wachstumsfähigen Zustand verweilen. So kann man wieder mit der Entstehung einheitlich langer Makromoleküle rechnen. Je kürzer die Verweilzeiten in einem jeden Zustand sind, um so gleichmäßiger wird sich der aktive Zustand auf alle am Polymerisationsvorgang beteiligten Ketten verteilen, und um so geringer ist folglich der Einfluss der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes auf die MWD. Bei der Living-Polymerisation ist man in der günstigen Lage, die Polymerisation durch Regulierung des Monomerzulaufs auf viele Stunden ausdehnen und so das Verhältnis τ / t klein halten zu können, so dass die entstehenden Polymere letztlich auch eine enge MWD haben, wie man sie bei einer stöchiometrischen Polymerisation erhält.

Durch die kinetischen Besonderheiten einer Living-Polymerisation ergeben sich außerordentliche Synthesemöglichkeiten: Die einfache Herstellung von Polymeren mit vorgegebener Molmasse und enger MWD wurde bereits erwähnt. Da die carbanionischen Kettenenden über sehr viel längere Zeit aktiv gehalten werden können, als zum Aufbau der Kette erforderlich ist, lassen sich die aktiven Kettenenden ihrerseits als Initiatoren für ein neu hinzugefügtes, chemisch verschiedenes Monomer verwenden. Damit werden auch di-, tri- oder allgemein multi-Blockcopolymere mit gewünschten Blocklängen und sehr enger Blocklängenverteilung zugänglich. Ferner lassen sich durch Abbruch einer anionischen Polymerisation mit modifizierten Reagenzien Makromoleküle mit speziellen Endgruppen („Telomere“) herstellen. Schließlich sind durch die Verwendung multifunktioneller anionischer Initiatoren auch ganz spezielle Makromolekül-Strukturen wie Sternpolymere, Kammpolymere, Makrocyclen oder Modellnetzwerke zugänglich.

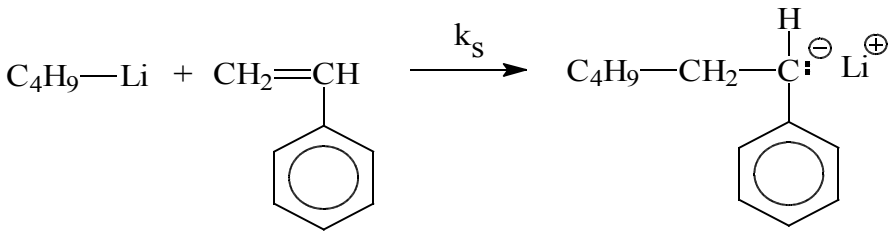
II.2.2.2 Reaktionsmechanismen

Der Mechanismus der anionischen Polymerisation wird meist über die freien Ionen formuliert. Dies ist, wie oben schon erwähnt, nur teilweise richtig. Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass die Dissoziationskonstante für die „living-ends“ selbst in polaren Lösungsmitteln nur bei etwa 10^{-6} bis 10^{-8} Mol/l liegt. Man hat es also fast ausschließlich mit Ionenpaaren zu tun, die mehr oder weniger stark durch das Lösungsmittel solvatisiert werden. In unpolaren Lösungsmitteln tritt praktisch keine Dissoziation zu freien ionischen Spezies ein.

II.2.2.2.a Kettenstart und -wachstum

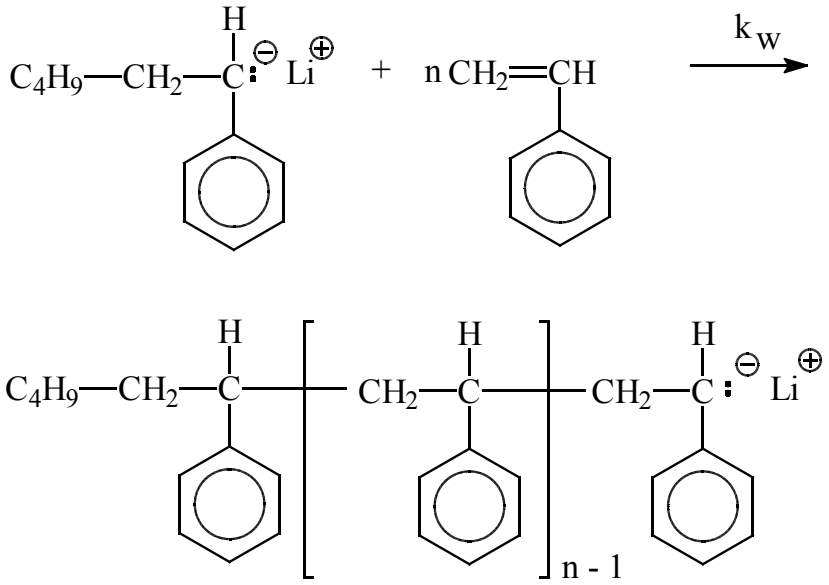
Die folgenden Reaktionen werden hier am Beispiel des Styrols als Monomer formuliert.

a.1 Initiierung mit Alkali-metallorganischen Verbindungen (z.B. n-Butyllithium) [4]



Als **Startreaktion** bezeichnet man die Aktivierung eines kleinen Teils der Monomeren durch den Initiator (siehe oben). Hierbei wird der organische Rest (hier Bu) der metallorganischen Verbindung über eine σ-Bindung mit dem ersten Monomermolekül verknüpft. k_s ist die Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion.

Als **Wachstumsreaktion** bezeichnet man die Addition von nicht aktivierten Monomeren an das aktive Ende der Kette, bis die Monomerkonzentration auf Null (bzw. die Gleichgewichtskonzentration) abgesunken ist:



Hierbei entstehen „lebende“ Polymerketten mit dem Polymerisationsgrad $P_n = n + 1$, k_w ist die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion. Da das Monomer immer in die Metall - Kohlenstoff - Bindung insertiert, wird der Mechanismus dieser Polymerisation allgemein auch als **Insertionsmechanismus** bezeichnet.

Start- wie Wachstumsreaktionen wurden einfachheitshalber auch hier über die freien Ionen formuliert. In unpolaren Lösungsmitteln (n-Heptan, Benzol, auch in monomerem Styrol) liegen Lithiumorganyle als polarisierte kovalente Verbindungen, n-BuLi fast vollständig als inaktives Assoziat $(BuLi)_6$ vor, wobei der Anteil an monomerem n-BuLi im Gleichgewicht sehr gering ist. Da aber die Startreaktion von der monomeren Lithiumverbindung ausgelöst wird, verläuft sie bei der anionischen Polymerisation mit n-BuLi in unpolaren Lösungsmitteln sehr langsam. Das der eigentlichen Startreaktion vorgelagerte Dissoziationsgleichgewicht

$$(BuLi)_6 \ll 6\ BuLi$$

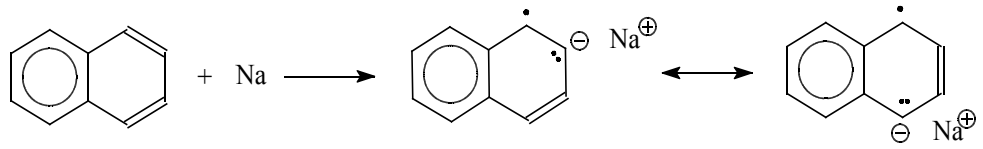
erzeugt eine Induktionsperiode im Umsatz-Zeit-Diagramm. Für einen derartigen Mechanismus sprechen vor allem kinetische Untersuchungen. Auch die Wachstumsreaktion ist langsam, da die Reaktivität der aktiven Kettenenden durch Assoziation und geringe Solvatation der Ionenpaare sehr klein ist. Dennoch ist in unpolaren Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion größer als die der Startreaktion: $k_w / k_s \gg 1$.

Bereits kleine Zusätze von Lewis-Basen (THF, Kronenether) erleichtern die Dissoziation der Li-Cluster durch Komplexierung und führen zur deutlichen Beschleunigung der Polymerisation:

In polaren Lösungsmitteln (THF, Dioxan, Dimethoxyethan u.ä.) wird die Coulomb-Anziehung zwischen Anion und Kation im Ionenpaar durch Solvatation geschwächt. Dadurch hat das Monomer bessere Angriffsmöglichkeiten auf das aktive Zentrum. Die Startreaktion verläuft in diesem Fall ohne Induktionsphase. Gleichzeitig wird auch die Wachstumsreaktion viel schneller als in unpolaren Lösungsmitteln. In polaren Lösungsmitteln ist jedoch meist $k_w / k_s \ll 1$.

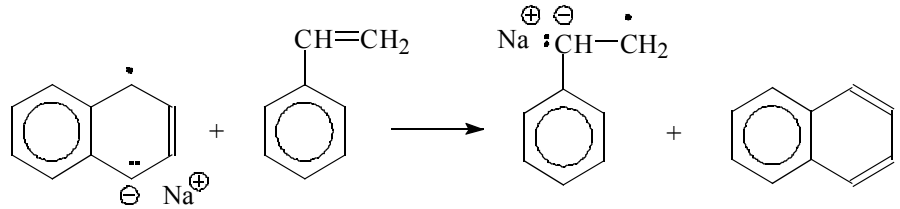
a.2 Initiierung mit Alkali-Aromaten-Komplexen (CT-Komplexen, z.B. Naphthalinnatrium, Biphenylnatrium) [5]

Der Initiator wird durch Übertragung des s-Elektrons des Alkalimetallatoms in das π-Elektronensystems des Naphthalins in polaren Lösungsmitteln gebildet:

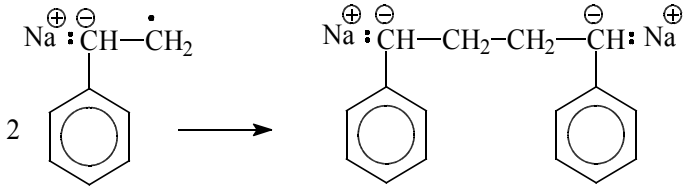


Startreaktion

Der Startschritt erfolgt durch Übertragung eines Elektrons des Radikalanions auf ein Monomermolekül, das seinerseits nun in ein Radikalanion überführt wird. Aus dem CT-Komplex wird das neutrale Naphthalin zurückgebildet:

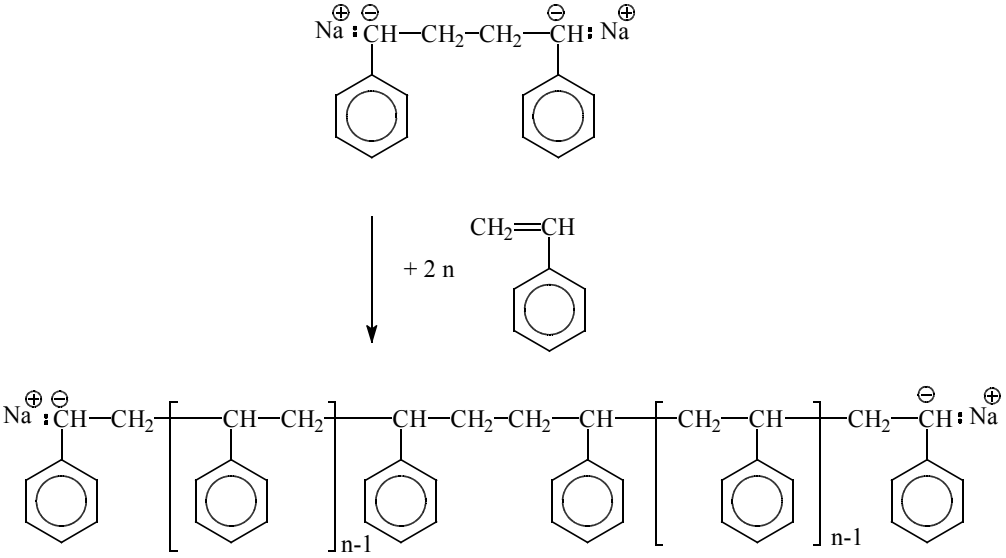


Das Metallkation des CT-Komplexes wird zum Gegenion des neu gebildeten Styrol- Radikalanions. Die Monomerradikalanionen rekombinieren in der Folgezeit sehr schnell über ihre radikalischen Stellen, wodurch wachstumsfähige Dianionen entstehen:



Kettenwachstum

Während die Startreaktion mit n-BuLi zu Ketten führt, die eine wachstumsfähige Endgruppe tragen und daher nur nach einer Seite wachsen, erfolgt das Kettenwachstum bei der Initiierung mit Naphthalinnatrium an das gebildete Dianion nach zwei Seiten hin:



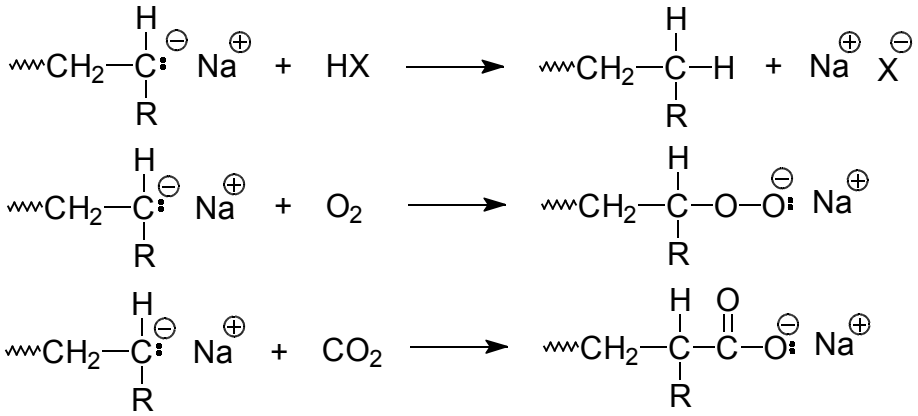
Der Mechanismus mit reinen Alkali-Metallen als Initiatoren verläuft analog.

Zum Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit gilt, was bereits bei der Initiierung mit n-BuLi erörtert wurde. Auffallend ist auch die starke Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Art des Gegenions (hier Na^+).

In ähnlicher Weise wie die Polymerisationsgeschwindigkeit steuert das Lösungsmittel in Verbindung mit dem Gegenion auch die **Taktizität** (Konfiguration, Kap. I.2) des entstehenden Polymers, was besonders deutlich am Beispiel des Polymethylmethacrylates gezeigt werden kann: In unpolaren Lösungsmitteln überwiegt isotaktische Anlagerung, in polaren Lösungsmitteln die syndiotaktische. Allgemein gilt, dass Faktoren, die eine starke Koordination zwischen Anion und Kation begünstigen (kleines Kation, unpolares Lösungsmittel), die Isotaktizität erhöhen.

II.2.2.2.b Kettenabbruch

Da sich gleichsinnig geladene Ionen abstoßen, ist bei ionischen Polymerisationen ein zwangsläufiger Kettenabbruch, wie er bei radikalischen Polymerisationen erfolgt, prinzipiell nicht möglich. Der Kettenabbruch erfolgt - nach Erreichen der gewünschten Kettenlänge - gezielt durch Zugabe von protonenhaltigen Lösungsmitteln HX (H_2O, CH_3OH, etc.), Oxidationsmitteln (O_2) oder CO_2. Diese reagieren mit den aktiven Kettenenden unter Bildung neutraler Verbindungen oder inaktiver Ionen:



Da die Initiatormenge bei Laboransätzen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol liegt, kann ein unbeabsichtigter „fahrlässiger“ Abbruch der Polymerisation nur durch sorgfältige Reinigung der Reaktionsgefäße, der Monomeren, des Lösungsmittels und unter extremem Ausschluss von Sauerstoff, CO_2 und Feuchtigkeit verhindert werden. Das Befüllen der Apparatur sowie die Polymerisation selbst werden daher stets unter Inertgas Argon durchgeführt.

II.2.2.2.c Kettenübertragung

Wie bei radikalischen Polymerisationen, wird auch bei ionischen Polymerisationen durch Kettenübertragung das Wachstum einer individuellen Kette abgebrochen, die „kinetische Kette“ läuft aber weiter. Übertragungen zum Monomer und zu Initiatoren sind bei ionischen Polymerisationen jedoch selten. Ansonsten könnte die anionische Polymerisation nicht den Beinamen „stöchiometrische Polymerisation“ führen. Übertragungen zum Lösungsmittel (LM) sind hingegen auch bei ionischen Polymerisationen bekannt und sind an der Erniedrigung des Polymerisationsgrades und der starken Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Temperatur in Anwesenheit von Lösungsmittel erkenntlich.

Beispiel: Anionische Polymerisation von Butadien in Toluol:

$$\sim\sim\sim CH_2^{(-)}\,Me^{(+)} \;+\; C_6H_5{-}CH_3 \;\rightarrow\; \sim\sim\sim CH_3 \;+\; C_6H_5{-}CH_2^{(-)}\,Me^{(+)}$$

Analog zu einer radikalischen Polymerisation ist

$$1 / P_n \;=\; (1 / P_{n,0}) + C_{Ü,LM}\,(\,[LM] / [M]\,)$$

wobei die Übertragungskonstante des Lösungsmittels mit der Polarität der Kohlenstoff-Metall-Bindung zunimmt. Da die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion viel größer ist als die der Start- und der Wachstumsreaktion, kann die Kettenübertragung bei den für ionische Polymerisationen in der Technik üblichen tiefen Temperaturen zwischen -50 und -100 °C meist vernachlässigt werden.

II.2.2.3 Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Initiatorkonzentration und vom Umsatz; Dispersität

Charakteristischen Merkmale im Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation sind:

a) Der Initiator steht zum Beginn der Polymerisation quantitativ zur Verfügung und wird auch in schneller Startreaktion quantitativ umgesetzt;

b) Bei guter Durchmischung des Polymerisationsansatzes haben alle gestarteten Ketten die gleichen Wachstumschancen, $k_w << k_s$;

c) Die Polymerisation verläuft ohne zwangsläufigem Kettenabbruch, ein Abbruch kann nur gezielt von außen herbeigeführt werden.

Daraus ergibt sich, dass der mittlere Polymerisationsgrad der Polymere durch das Verhältnis von (Anfangs-) Monomerkonzentration und Initiatorkonzentration bestimmt wird. Der zu erwartende Polymerisationsgrad kann somit sehr einfach vorausberechnet werden. Da bei der Initiierung mit n-BuLi **ein** Initiatormolekül **eine** Kette startet, ist die Zahl der Ketten gleich der Anzahl der Initiatormoleküle. Der Polymerisationsgrad errechnet sich daher nach

$$P_n = \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]}$$

Im Falle der Initiierung der Polymerisation mit Naphthalinnatrium kombinieren jeweils zwei Radikalanionen zu einem Dianion und man erhält die Beziehung

$$P_n = 2\frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]} \quad \text{oder allgemein} \quad P_n = k\frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]}$$

Allgemein wird ein Vorfaktor k (= Kopplungsgrad) vor das Konzentrationsverhältnis gesetzt (siehe auch Beziehung zwischen P_n und kinetischer Kettenlänge), der bei multifunktionellen Initiatorsystemen viel größer als zwei sein kann (z.B. bei der Bildung von Sternpolymeren, Dendrimeren).

Da alle Ketten gleichzeitig gestartet werden und dann - innerhalb der Wachstumsstochastik - auch gleichmäßig wachsen, nehmen der Umsatz an Monomer mit der Zeit ebenso wie der Polymerisationsgrad mit dem Umsatz linear zu. Letztere Abhängigkeit ist in Abb.10a (s. Seite 45) anhand experimenteller Beispiele bestätigt.

Wie bereits mehrfach erwähnt, resultiert aus der Kinetik einer lebenden anionischen Polymerisation eine sehr enge Molmassenverteilung, entsprechend einer Poisson-Verteilung. Wie eng die Poisson-Verteilung der Kettenlängen im Vergleich zu einer Schulz-Flory-Verteilung (typisch für radikalische Polymerisationen und reversible Polykondensationen) für einen gegebenen zahlenmittleren Polymerisationsgrad P_n ist, zeigt die Abb.10b (siehe Seite 45).

Eine interessante Eigenschaft der Poisson-Verteilung ist, dass die Dispersität ($Q_{w,n} \approx 1{,}01$ bis 1,05) mit steigendem mittleren Polymerisationsgrad abnimmt:

$$Q_{w,n} = \frac{P_w}{P_n} = 1 + \frac{1}{P_n} + \frac{1}{P_n^2} \gg 1 + \frac{1}{P_n}$$

Theoretisch sollte ein Living-Polymerisat daher um so einheitlicher sein, je größer sein mittlerer Polymerisationsgrad ist (siehe Gleichung für $Q_{w,n}$). Praktisch läuft $Q_{w,n}$ mit zunehmendem P_n jedoch durch ein Minimum, da mit wachsender Kettenlänge des Polymers die Viskosität der Lösung stark ansteigt, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der zugegebenen Monomermoleküle auf die vorhandenen aktiven Zentren experimentell immer schlechter zu realisieren ist.

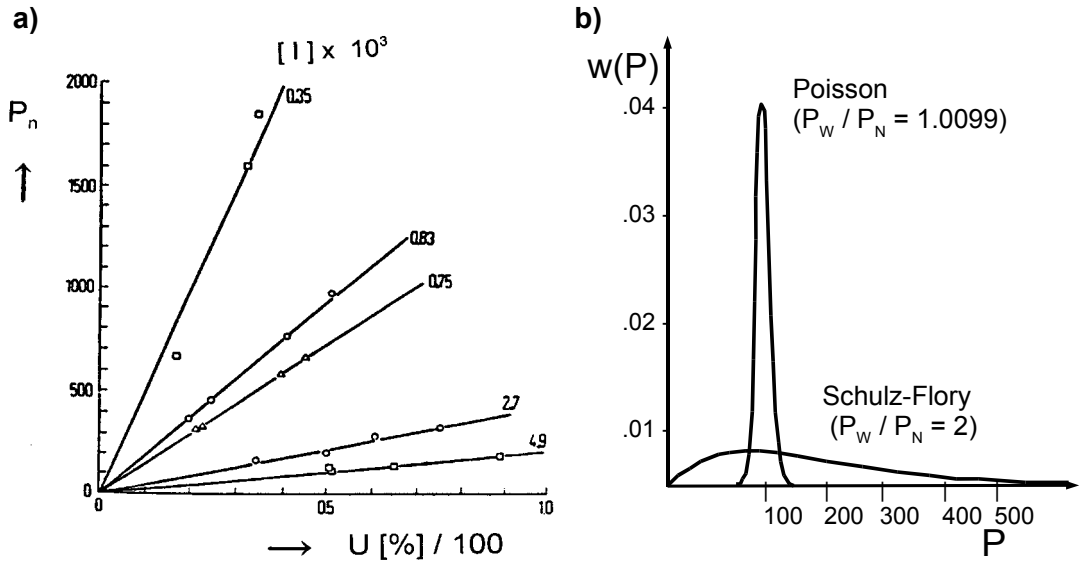


Abb.10 Polymerisationsgrad und Polydispersität für die lebende Polymerisation:
a) Verlauf des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz für die lebende Polymerisation von Styrol in THF für verschiedene Initiatorkonzentrationen nach Hostalka und Schulz [9].
b) Vergleich der differentiellen Verteilungen der Massenanteile w(P) des Polymerisationsgrades nach Poisson und Schulz-Flory für Pn = 100 [10].

II.2.3 Koordinative (Ziegler - Natta) - Polymerisation

II.2.3.1 Konfiguration langer Kettenmoleküle (Taktizität)

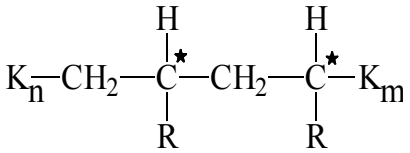
Die räumliche Anordnung von Substituenten an den aufeinanderfolgenden Atomen entlang der Hauptkette eines Makromoleküls bezeichnet man als **Taktizität**. Taktizität kann nur auftreten, wenn jeder Grundbaustein mindestens ein Stereoisomerie-Zentrum als Bestandteil der Hauptkette enthält.

Stereoisomeriezentren können C-Atome der Kette mit 2 verschiedenen Substituenten (Asymmetriezentren, Konfigurationsisomerie), aber auch Doppelbindungen oder starre Ringe (cis-trans-Isomerie) sein. Die sterische Anordnung der Substituenten entlang der Polymerkette kann regelmäßig oder statistisch sein. Im ersten Fall spricht man von **taktischen**, im zweiten Fall von **ataktischen Polymeren**. Oft besitzen die Grundbausteine eines Polymers mehr als nur ein Stereoisomeriezentrum. Die Polymere heißen deshalb **mono**-, **di**- oder **n-taktisch**, wenn sie ein, zwei oder n Stereoisomeriezentren pro Grundbaustein besitzen und diese geordnet entlang der Kette angeordnet sind.

Wir wollen hier die Stereoisomerie von Polymeren betrachten, die nur ein Stereoisomeriezentrum in ihren Grundbausteinen haben.

II.2.3.1.a Konfigurationsisomerie

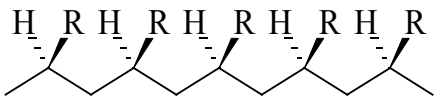
Bei Polyvinylverbindungen, die durch Polymerisation von unsymmetrisch substituierten Olefinen mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung entstehen, ist jedes zweite Kohlenstoffatom in der Kette (Ausnahme: Kettenmitte) ein asymmetrisches C-Atom mit je vier verschiedenen Substituenten (mit einem Sternchen gekennzeichnet):



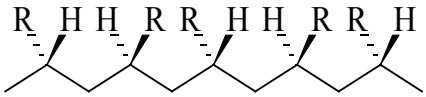
wobei K_n und K_m lineare Ketten mit n bzw. m ≠ n Grundbausteinen bedeuten. Da in unmittelbarer Nachbarschaft zum jeden asymmetrischen C-Atom stets zwei Atomgruppen gleicher Konstitution (die beiden CH_2- Gruppen) vorliegen, nennt man derartige C-Atome streng genommen pseudoasymmetrisch.

Verläuft die Addition von Monomeren sterisch regelmäßig oder „taktisch“ -wie das z.B. bei der Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren häufig der Fall ist- so können sich im Grenzfall zwei Arten von taktischen Polymeren bilden:

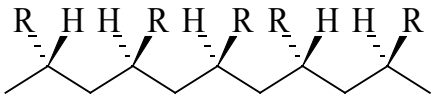
Isotaktische Polymere
sind dadurch gekennzeichnet, daß alle (pseudo) asymmetrischen C-Atome der Kette die gleiche Konfiguration haben. In der Fischerprojektion der auseinandergezogenen Zick-Zack-Kette des C-Rückgrates stehen gleiche Substituenten (R oder H) auf einer Seite (siehe auch Kapitel I Makromolekulare Materialen). Bei der besonders anschaulichen perspektivischen Darstellung legt man die gestreckte C - C - Kette in die Papierebene und verdeutlicht die sterische Anordnung der Substituenten durch Keilstriche. Bei isotaktischen Polymeren befinden sich alle gleichartigen Substituenten je nach Konfiguration der Asymmetiezentren entweder oberhalb oder unterhalb der Papierebene:



Syndiotaktischen Polymeren
Bei diesen Polymeren wechselt die Konfiguration der Stereoisomeriezentren entlang der Hauptkette alternierend. In der Fischerprojektion stehen die Substituenten R abwechselnd auf verschiedenen Seiten der Hauptkette (siehe auch Kapitel I Makromolekulare Materialen), in der perspektivischen Darstellung abwechselnd oberhalb und unterhalb der Papierebene:



Heterotaktische Polymere (auch ataktische)
Diese Polymere entstehen, wenn die Monomeraddition bei der Polymerisation nicht stereospezifisch erfolgt, wie das bei radikalischen Polymerisationen der Fall ist. Die Konfiguration der asymmetrischen Zentren wechselt dann völlig regellos (statistisch) entlang der Hauptkette, wie das die folgende perspektivische Darstellung für einen kurzen Kettenabschnitt veranschaulicht:



Iso- und syndiotaktisch nennt man nicht nur die beiden sterisch regelmäßig aufgebauten Polymeren, sondern auch die entsprechenden Schritte bei der Addition von Monomeren, sowie die dabei entstehenden Verknüpfungen zweier Grundbausteine im Makromolekül.

Statt der relativen konfigurativen Stellung aufeinanderfolgender Grundbausteine kennzeichnet man alternativ auch die absolute Konfiguration der pseudoasymmetrischen C-Atome durch die in der Stereochemie üblichen Symbole D oder L, indem man einem Kettenende willkürlich die größere Priorität zuordnet. Das isotaktische Polymere wird dann auch durch die Folgen ~~~I I I I I I~~~ oder ~~~DDDDDD~~~ bzw. ~~~LLLLLL~~~ gekennzeichnet, das syndiotaktische Polymere durch die Folgen ~~~SSSSSS~~~ oder ~~~DLDLDL~~~. Folgen entlang der Kette längere Abschnitte mit unterschiedlicher Taktizität aufeinander, so spricht man von einem Stereoblock-Polymeren, symbolisiert etwa durch die Folge ~~~I I I I I SSSSSS~~~. In der Literatur findet man auch häufig die Abkürzungen m (meso) und r (racemisch) für die Verknüpfung zweier Monomerbausteine.

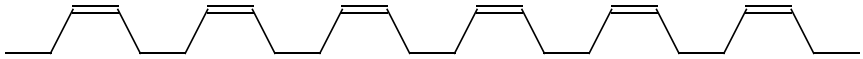
II.2.3.1.b Cis- trans- Isomerie

Wir haben bis jetzt nur die Stereoisomerie betrachtet, die auf die Asymmetrie bzw. Pseudoasymmetrie tetraedrischer C-Atome beruht. Es existiert aber auch eine zweite Stereoisomerie, die durch die verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Substituenten an den C - C - Doppelbindungen in einer Kette gegeben ist.

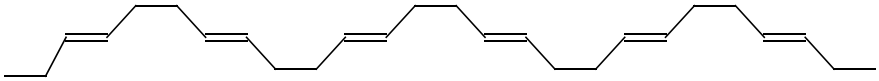
Nach der Polymerisation von 1,4-Dienen zu 1,4-Polydienen enthält jeder Grundbaustein der Ketten noch eine Doppelbindung. Befinden sich alle benachbarten C-Atome einer jeden Doppelbindung in cis- bzw. trans- Stellung, so spricht man von einem cis- bzw. trans- taktischen

Polymer. Ein wichtiges Beispiel ist das 1,4-Polybutadien, das als cis- und auch als trans- taktisches Polymer vorkommt.

Cis - 1,4- Polybutadien:



Trans - 1,4- Polybutadien:



Bei 1,2- Polybutadien sitzt die Doppelbindung in der Vinylseitengruppe, wobei entsprechend der Konfigurationsisomerie von Polyvinylverbindungen isotaktische, syndiotaktische oder heterotaktische Ketten möglich sind. Es gibt auch Polybutadiene, die beide Konfigurationen in unterschiedlichem Anteil und Anordnung in den Polymerketten aufweisen. Den Anteil an cis- und trans - Diaden kann man experimentell leicht z.B. mit Hilfe der IR - Spektroskopie bestimmen.

Die Taktizität hat auf die makroskopischen -vor allem die mechanischen- Eigenschaften der Polymere einen starken Einfluss. Infolge der bei isotaktischen Polymeren vorliegenden regelmäßigen Anordnung der Substituenten können auch die Polymerketten untereinander eine regelmäßige Anordnung ausbilden, sie zeichnen sich durch besonders große Tendenz zur Kristallisation aus. Durch dichte Packung der Ketten und eine optimale zwischencatenare Wechselwirkung liegen die Dichten und die Schmelzpunkte T_m von isotaktischen Polymeren wesentlich höher als die Dichten bzw. Erweichungstemperaturen T_e der entsprechenden ataktischen Polymeren, bei denen wegen der unregelmäßigen räumlichen Lage der Substituenten entlang der Kette eine Kristallisation nicht möglich ist (siehe Tabelle unten).

Isotaktische Polymere bilden daher unter T_m kristalline (genau genommen teilkristalline) Festkörper, amorphe Polymere unter T_e amorphe Gläser. In Lösung sind dagegen keine auffallenden Unterschiede zwischen isotaktischen, syndiotaktischen oder ataktischen Polymeren derselben Konstitution festzustellen, soweit es sich um Lösungen in guten Lösungsmitteln handelt.

Auch die cis-trans-Isomerie übt einen sehr starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Polydiene aus: So ist z.B. reines cis-1,4-Polybutadien (Glastemperatur $T_g \approx -100$ °C) bei Raumtemperatur weich-zäh, reines trans-1,4-Polybutadien ($T_g \approx 145$ °C) hart und spröde. Ganz ähnlich ist reines cis-1,4-Polyisopren (Naturkautschuk) gummielastisch, reines trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha) dagegen ein festes Harz.

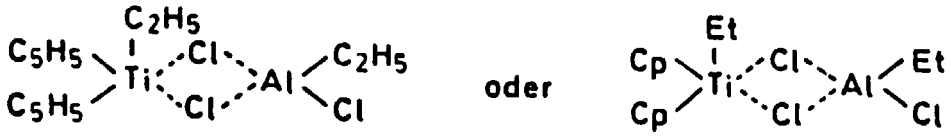
Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften von isotaktischen und ataktischen Polymeren nach Natta

Polymer	Schmelzpunkt T_m bzw. Erweichungstemp. T_e ; [°C]	Dichte [g/cm^3]	Löslichkeit Ether	n-Heptan	Toluol
Polypropylen:					
isotaktisch, kristallin	171	0,92	-	-	+
ataktisch, amorph	75	0,85	+	+	+
Polybuten -1:					
isotaktisch, kristallin	135	0,91	-	+	+
ataktisch, amorph	65	0,87	+	+	+
Polystyrol:					
isotaktisch, kristallin	230	1,08	-	-	+
ataktisch, amorph	100	1,06	+	+	+

II.2.3.2 Mechanismus der Polymerisation mit komplexen Initiatoren

Während radikalische Polymerisationen sterisch unspezifisch verlaufen und daher stets zu konfigurativ uneinheitlichen Ketten führen, lassen sich durch koordinative Polymerisationen mit komplexen Initiatorsystemen stereoreguläre, d.h. iso- oder syndiotaktische Polymere herstellen. Besonders für die Polymerisation von Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Vinylether und Methacrylsäuremethylester haben komplexe Initiatoren große technische Bedeutung erlangt, die eine Kombination von Haupt- und Nebengruppenelementen enthalten (Ziegler-Natta-Katalysatoren).

Die technisch wichtigste Kombination ist die von Titantetrachlorid oder -trichlorid mit Aluminiumalkylen. Beim Vermischen der Lösungen der Komplexbestandteile fällt zumeist der wirksame Initiator in Form einer feinverteilten Suspension aus, ohne daß indessen die feste Oberfläche für die Initiatorwirksamkeit unbedingt erforderlich wäre. Vielmehr gibt es auch eine Reihe von löslichen Komplexverbindungen, die ebenfalls in der Lage sind, Ethylen und Propylen stereospezifisch zu polymerisieren, so vor allem Cyclopentadienylkomplexe des Titans in Verbindung mit Aluminiumalkylen, z.B.

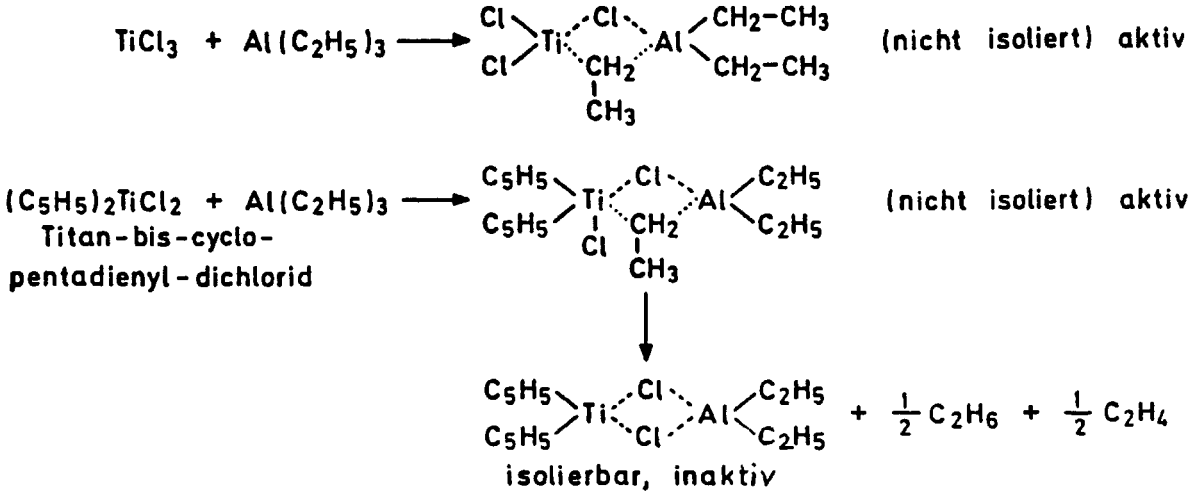


die aus Bis-(cyclopentadienyl)-Ti-dichlorid und Ethylaluminiumdichlorid entstehen.

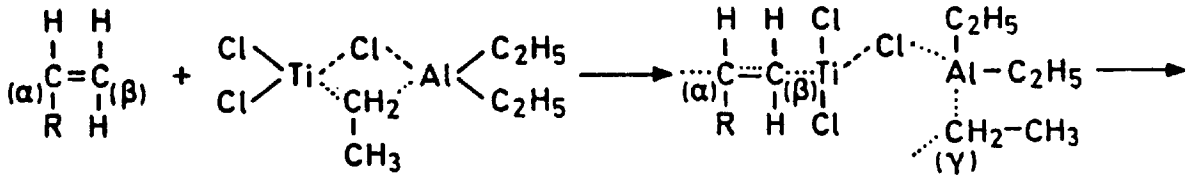
Man hat zunächst vermutet, daß die Polymerisation mit komplexen Initiatoren nach Art der Ziegler-Natta-Katalysatoren (Aluminiumalkyle und Titanhalogenide) eine ionische Polymerisation ist. Nach heutigem Kenntnisstand kommt jedoch mit derartigen Initiatoren ein anionischer oder kationischer Mechanismus nicht in Betracht.

II.2.3.2.a Patat-Sinn-Mechanismus [1]

Nach Untersuchungen von Patat und Sinn sind Komplexe mit Elektronenmangelbindungen (Ti ····· C ····· Al) die eigentlich wirksamen Initiatoren:

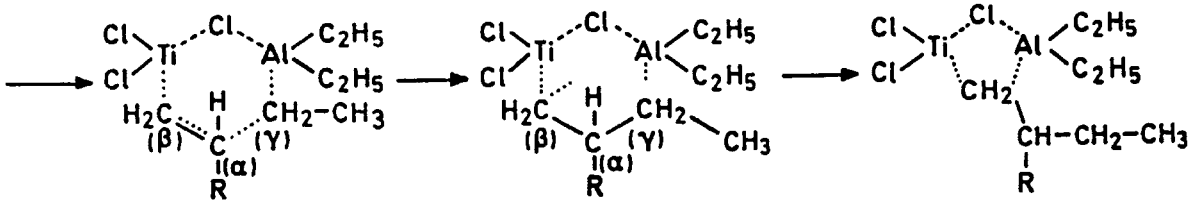


Den Polymerisationsvorgang hat man sich danach folgendermaßen vorzustellen:
Unter Aufspaltung einer Ti·····C - Bindung tritt zunächst ein Olefinmolekül in den Komplex ein, indem das π - Elektronensystem des Olefins mit dem 3d - Elektron des Titans unter Ausbildung einer neuen Ti·····C - Bindung reagiert, wobei an zwei Kohlenstoffatomen nicht abgesättigte Restvalenzen auftreten:



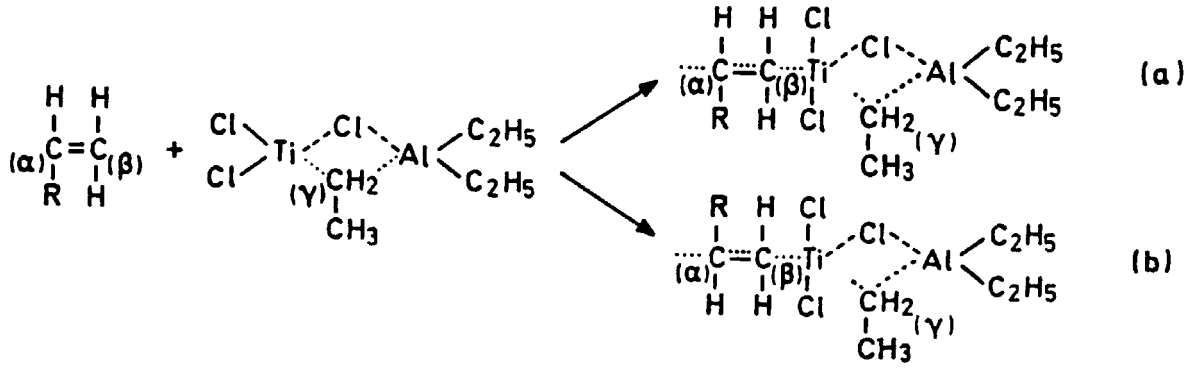
Wichtig für die Erklärung der stereospezifischen Wirksamkeit der Katalysatoren ist dabei, dass die freie Drehbarkeit der nur teilweise aufgelösten C - C - Doppelbindung des Olefins aufgehoben bleibt. Ebenso besteht um die Ti·····C - Bindung (planare 2p - 3d - Überlappung) keine freie Drehbarkeit, so dass bei den weiteren Reaktionsstufen der Substituent R in seiner räumlichen Stellung festgelegt bleibt.

In einem weiteren Reaktionsschritt sättigen sich die freien Restvalenzen zu einem Ring ab (2p - 2p - Überlappung):



Die (2p - 2p) - Überlappung (C_α, C_γ) geht in exothermer Reaktion unter Hybridisierung in eine reguläre σ - Hybridbindung über. Zugleich wird die Al·····C_γ - Bindung gelöst und am Al und am C_β treten Restvalenzen auf, so dass sich nunmehr die dem ursprünglichen Komplex entsprechende Struktur ausbilden und in gleicher Weise eine weitere Addition eines Olefinmoleküls erfolgen kann. Die treibende Kraft dieses Reaktionscyclus ist, wie bei allen Polymerisationen, der Übergang der olefinischen Doppelbindung in die C - C - Einfachbindung der Kette, der auf dem formulierten Umweg über den Ti·····C·····Al - Komplex mit geringerer Aktivierungsenergie stattfinden kann. Als mögliche Kettenabbruchreaktionen werden Ausbildung eines Metallhydrides und einer Doppelbindung am Kettenende sowie homolytischer Zerfall der Ti·····C - Bindung angegeben.

Zur Erklärung der Stereospezifität des Additionsvorganges wird angenommen, dass dem katalytisch wirksamen Komplex bei festen Katalysatorsystemen (für die technische Herstellung von isotaktischen Polymeren besonders wichtig) infolge Einbaus des Komplexes in eine Kristallitoberfläche eine Unsymmetrie eigen ist, die zur Folge hat, daß die beiden möglichen Raumstrukturen des Olefin - Additionskomplexes energetisch etwas verschieden sind, so dass die Addition im Sinne von a oder b vor der jeweils anderen bevorzugt verläuft:



Da im Komplex infolge fehlender freier Drehbarkeit eine Vertauschung der Stellung von H und R nicht mehr möglich ist, muss die räumliche Stellung von R bei allen Struktureinheiten einer so wachsenden Kette zwangsläufig dieselbe sein, d.h. das entsprechende Polymer ist isotaktisch.

Die in der chemischen Industrie zur Polymerisation von Ethylen, Propylen und Butadien verwendeten Komplexinitiatoren sind in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Durch Verwendung von Dicyclopentadienyl - Titandichlorid als Ti - Komponente erhält man mit $AlClEt_2$ oder $AlCl_2Et$ lösliche Initiatoren, die Ethylen schon bei niedrigen Temperaturen um 0 °C polymerisieren. Durch Studium der Ethylenpolymerisation mit solchen Ti - Al - Komplexen gelang es G. Henrici-Olivé und S. Olivé [siehe Literatur] ein recht konkretes Bild vom Ablauf der Reaktion zu gewinnen.

Ziegler-Natta-Katalysatoren können stereospezifisch polymerisieren, wobei sowohl isotaktische als auch syndiotaktische Polymere resultieren können. Die stereospezifische Katalyse ist jedoch keineswegs eine unveränderliche Eigenschaft eines bestimmten Systems, sondern kann trotz gleicher Katalysatorkomponenten von Lösungsmittel, Temperatur und Art des Monomeren abhängig sein. Generell nimmt die Tendenz zur stereospezifischen Polymerisation mit steigender Temperatur ab.

Die Molmassenverteilung von durch Ziegler-Natta-Polymerisation hergestellten Polymeren ist im allgemeinen sehr breit. Verantwortlich hierfür sind:

a) Der Polymerisationsstart an den einzelnen Katalysatorzentren erfolgt nicht gleichzeitig.

b) Es können 2 oder mehr verschiedene Arten aktiver Zentren in einem System vorliegen, die naturgemäß eine unterschiedliche Katalysatoraktivität aufweisen.

c) Übertragungsreaktionen, z.B. durch Olefinverdrängung.

d) Abbruchreaktionen, die oft zu einem olefinischen Kettenende des Polymeren führen.

Im Gegensatz zu radikalischen oder ionischen Polymerisationen, bei denen die Monomermoleküle stets an die wachsenden Kettenenden addiert werden, wachsen die Ketten bei der koordinativen Polymerisation, indem sich ein Monomermolekül nach dem anderen zwischen Kette und Metallkomplex einschiebt (Insertions - Mechanismus). Der Metallkomplex gleicht dabei in seiner Funktion einem automatischen Mechanismus, der die zugeführten Einzelglieder zu einer Kette verbindet. Die Polymerkette wächst gleichsam aus dem Initiator - Komplex heraus. Anders als bei der radikalischen und ionischen Polymerisation, bei der der Initiator beim Kettenstart seine Funktion an die wachsende Kette übergibt, greift der Metallkomplex bei jeder einzelnen Addition eines Monomeren in das Reaktionsgeschehens ein, wodurch der Aufbau stereoregulärer Ketten überhaupt nur möglich wird. In seinem Ablauf zeigt diese Art des Kettenwachstums eine gewisse Ähnlichkeit mit dem durch Enzyme katalysierten Wachstum von natürlichen Makromolekülen (Proteine, Nucleinsäuren u.a.).

Die neueste Entwicklung koordinativ wirksamer Polymerisationskatalysatoren stellen die verschiedenen Metallocene dar, die sich durch hohe Stereoselektivität und Produktivität auszeichnen (M. Mülhaupt, M. Aulbach / F. Küber [siehe Literatur]).

II.2.3.3 Bestimmung der Taktizität

Während isotaktische Polymere beim langsamen Abkühlen ihrer Schmelzen zu kristallinen Festkörpern erstarren, bilden ataktische Polymere unter denselben Bedingungen amorphe Gläser. Wenn man im Idealfall sämtliche kinetische Hemmungen für eine Kristallisation aufhebt, so ist der Kristallinitätsgrad eines teilweise taktischen Polymers ein direktes Maß für den isotaktischen Anteil im System. Da sich isotaktische (kristalline) und ataktische (amorphe) Polymere derselben Konstitution in ihrer Löslichkeit in niedermolekularen Lösungsmitteln deutlich unterscheiden (siehe Tabelle 4: „Physikalische Eigenschaften...“, Seite 48), läßt sich der Kristallinitätsgrad und damit der isotaktische Anteil in einem konfigurativ uneinheitlichen Polymer durch selektive Extraktion der amorphen (ataktischen) Bereiche mit einem nur für das

amorphe Polymer wirksamen Lösungsmittel bestimmen. Da die Löslichkeit nicht nur von der Taktizität, sondern auch von der Molmasse des Polymers abhängt und die MWD von mit komplexen Initiatoren hergestellten Polymeren meist sehr breit ist, werden bei solchen Extraktionen oft beträchtliche Mengen an isotaktischen Ketten mit kleineren Molmassen mit extrahiert und dadurch eine zu geringe Kristallinität bzw. Isotaktizität gefunden. Außerdem erfordert die Extraktion möglichst fein verteiltes Material und auch eine recht lange Zeit (2 -3 Tage !).

Wesentlich genauer und schneller lässt sich das Verhältnis von isotaktischem zu ataktischen Anteil durch IR-Spektroskopie bestimmen. Die Methode soll am Beispiel des Polypropylens (PP) kurz vorgestellt werden.

Nach Untersuchungen von Luongo [siehe Literatur] treten in den IR-Spektren von 100% isotaktischen PP Absorptionsbanden bei 1366, 1330, 1305, 1295 (Schulter), 1258, 1220, 1168, 1103, 1045, 995, 938, 895, 842 und 810 cm^{-1} auf, die im Spektrum des 100% ataktischen PP sehr schwach ausgeprägt sind oder ganz verschwinden (siehe Abb.11):

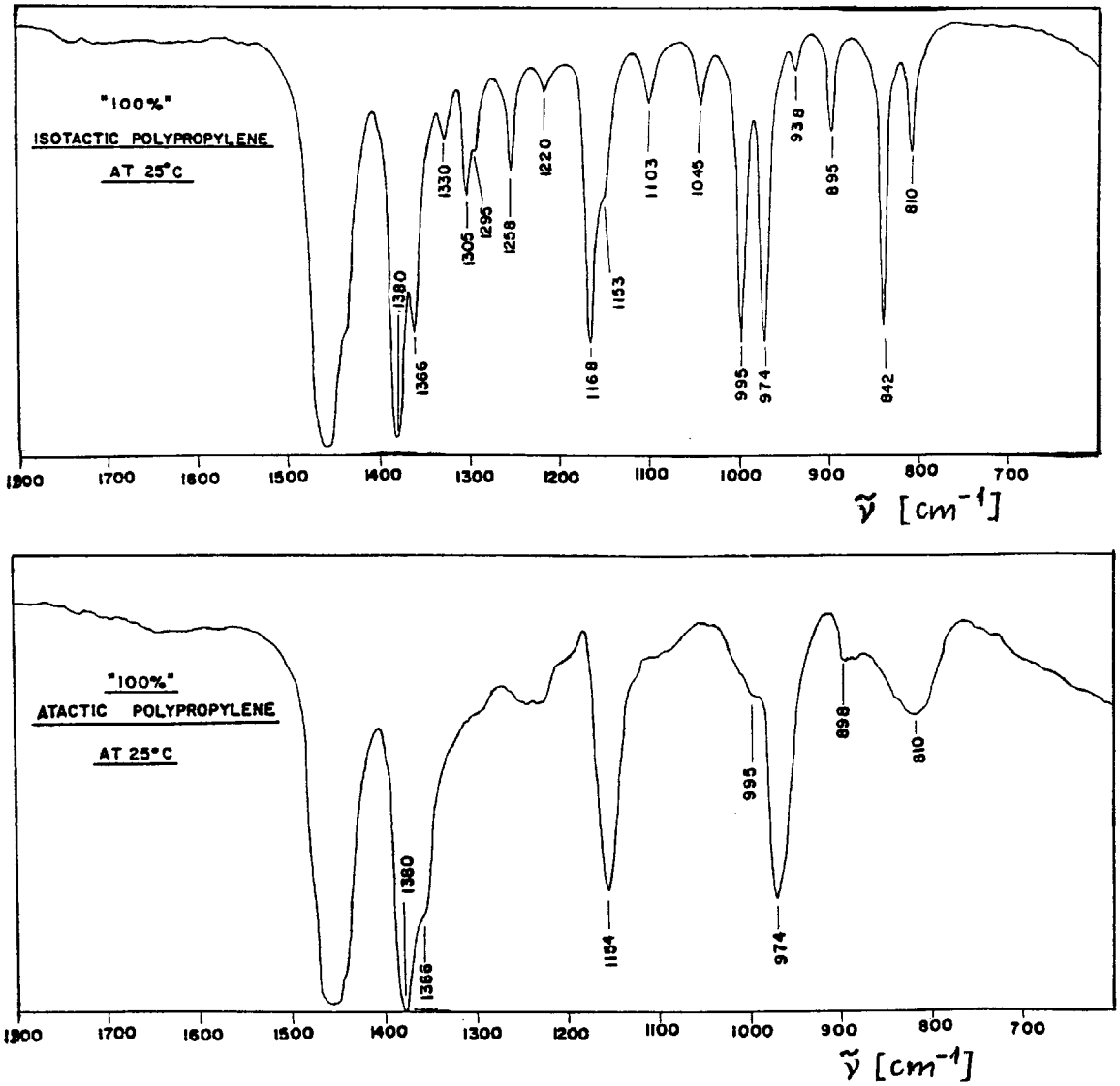


Abb.11 IR-Spektren von 100% isotaktischem (oben) und 100% ataktischem (unten) Polypropylen nach Luongo.

Die intensive Bande bei 1168 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1153 cm^{-1} im Spektrum des 100% isotaktischen PP wird beim 100% ataktischen PP durch eine starke Absorption bei 1154 cm^{-1} ersetzt.

Zur quantitativen IR-spektroskopischen Bestimmung des isotaktisch / ataktisch -Verhältnisses sind die Absorptionsbanden bei 974 und 995 cm^{-1} von besonderem Interesse. Beim 100% isotaktischen Polymer haben beide Banden die gleiche Intensität, während beim 100% ataktischen PP die Bande bei 995 cm^{-1} nur noch als Schulter erkennbar ist, die Bande bei 974 cm^{-1} hingegen mit unveränderter Intensität auftritt (siehe Abb.12):

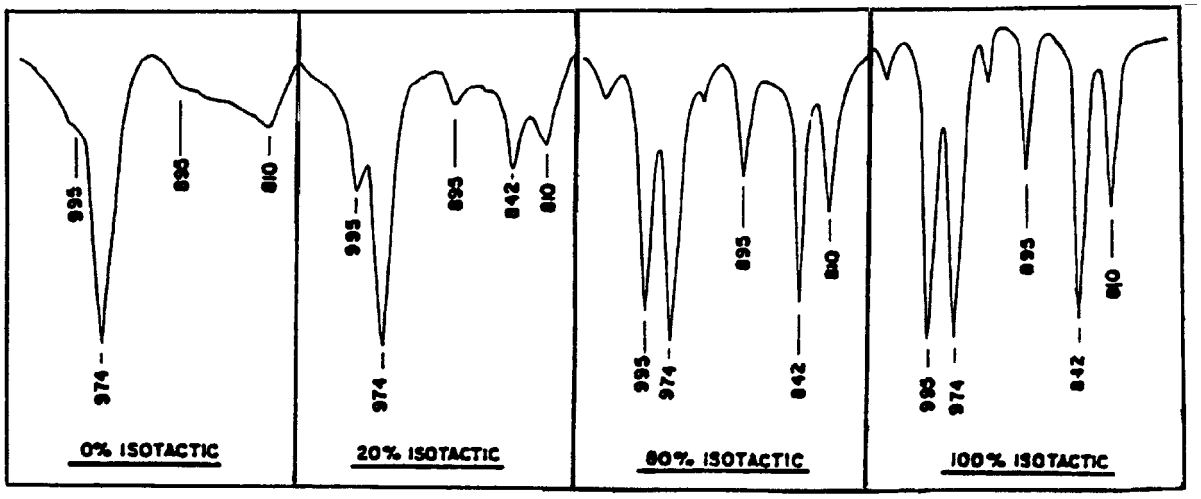


Abb.12 IR-Spektren von Polypropylen-Proben mit steigender Isotaktizität in dem Bereich der Wellenzahlen von 1050 - 750 cm□1 nach Luongo [4].

Aus dem Intensitätsverhältnis beider Banden bei 974 und 995 cm^{-1} lässt sich nach entsprechender Eichung der Grad der Isotaktizität einer beliebigen PP-Probe quantitativ bestimmen. Abb.13 zeigt das Intensitätsverhältnis der Banden bei 974 und 995 cm□1 beim PP in Abhängigkeit vom ataktischen Anteil (in Gew.%). Zur Ermittlung dieser Eichkurve wurden Standards durch homogene Mischung bekannter Mengen von 100% ataktischem und 100% isotaktischem PP hergestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen. Die Genauigkeit der Methode wird im gesamten Bereich der Taktizität (von 0 - 100%) auf ± 2% geschätzt.

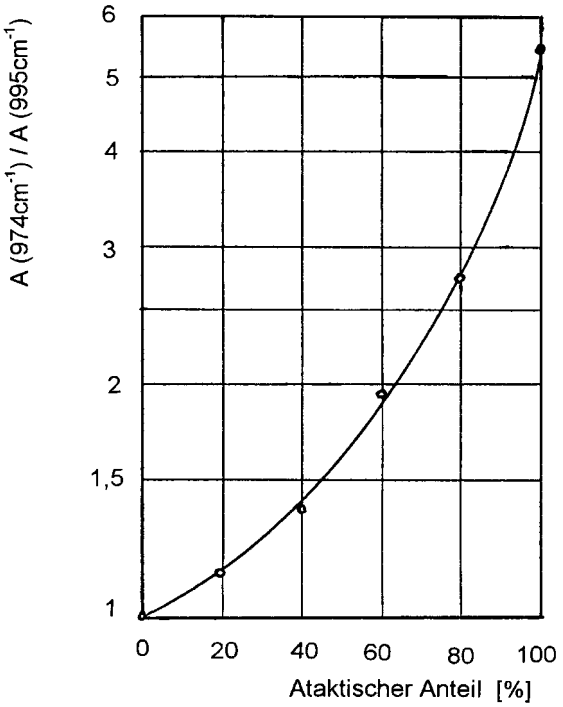


Abb.13 Eichkurve zur Bestimmung des ataktischen Anteils in Polypropylen durch IR-Spektroskopie (nach Luongo).

Es wurde auch gezeigt, dass das IR-Spektrum von ataktischem PP nahezu identisch ist mit dem Spektrum von geschmolzenem (oder amorphem) isotaktischem PP. Durch die IR-Spektroskopie ist es daher sehr schwer, zwischen einem ataktischen und einem amorphen isotaktischen Polymer zu unterscheiden. Hierbei ergibt sich zwangsläufig die Frage, ob man über die IR-Spektren letztlich die Isotaktizität oder die Kristallinität des Polymers bestimmt?

Zur Lösung dieses Problems hat Luongo zum einen die IR-Spektren von 100% isotaktischem PP während der Abkühlung von 180 °C ausgehend bei 150, 130 und 25 °C im Bereich von 1050 – 750 cm^{-1} aufgenommen und mit den Spektren von PP-Proben mit steigendem isotaktischen Anteil verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die beim Abkühlen des 100% isotaktischen PP einsetzende Kristallisation zur steigenden Intensität der Absorption bei 995 cm^{-1} im Vergleich zu der Bande bei 974 cm^{-1} führt und sich das Intensitätsverhältnis der Banden in gleichem Maße verändert, wie durch Erhöhung des isotaktischen Polymeranteils bei den Vergleichsproben. Daraus folgt, dass der durch IR-Spektroskopie bestimmter isotaktischer Anteil und der Kristallinitätsgrad eng miteinander verknüpft sind.

Eine wesentlich detailliertere Analyse der Taktizität einschließlich der Bestimmung der Verteilung der Länge isotaktischer oder ataktischer Sequenzen in konfigurativ uneinheitlichen Polymeren ist mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie möglich.

Literatur zur Übersicht:

G.Henrici-Olivé, S. Olivé: „Polymerisation: Katalyse, Kinetik, Mechanismus“, Verlag Chemie, Weinheim (1969)

N. Mülhaupt: „Neue Generation von Polyolefinmaterialien“, Nachr. Chem. Tech. Lab., 41, 1341 (1993)

M. Aulbach, F. Küber: „Metallocene - maßgeschneiderte Werkzeuge zur Herstellung von Polyolefinen“, Chemie in unserer Zeit 28/4, 197 (1994)

P. Pino, R. Mühlhaupt: „Stereospezifische Polymerisation von Propylen“, Angew. Chem., 92, 869 (1980)

J. H. Winter: „Die Synthese von einheitlichen Polymeren“, Springer, (1967)

F. Patat, H. J. Sinn, Angew. Chem., 70, 496 (1958)

G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Adv. Polym. Sci., 6, 421 (1969) und Angew. Chem., 79, 764 (1967)

J. P. Luongo, J. Appl. Polym. Sci., 3, 302 (1960)

W. Klöpffer: „Introduction to Polymer Spectroscopy“ Springer, (1984).

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

II.3 Polykondensation und Polyaddition

II.3.1 Reaktionsschema, Kettenwachstum, Stöchiometrie und Polymerisationsgrad

Bei diesen Polyreaktionen entstehen die Makromoleküle in stufenweiser Reaktion meist bifunktioneller Monomere, Oligomere und Polymere. Alle bifunktionellen Zwischenprodukte von Monomer bis zum Polymer sind gleich reaktive Reaktionspartner, sie können beliebig untereinander reagieren. Die funktionellen (End-) Gruppen X und Y können zu Beginn der Reaktion an zwei Monomeren vom Typ X-M_X-X und Y-M_Y-Y oder auch an einem Monomeren vom Typ X-M_{XY}-Y gebunden sein. Wird bei der Reaktion der funktionellen Gruppen ein kleines Molekül HZ (z.B. H_2O, CH_3-OH, HCl) freigesetzt, so spricht man von **Polykondensation**, ohne Abspaltung niedermolekularer Produkte von **Polyaddition**.

Tabelle 5 Typische Reaktionen verschiedener funktionieller Gruppen

Funktionelle Gruppen ~~X + Y~~		Bindungsart im Polymer ~~X-Y~~	HZ	Polymertyp	Reaktionstyp
~~COOH	+ HO~~ →	~~CO-O~~	+ H_2O	Polyester	Polykondens.
~~$COOCH_3$	+ HO~~ →	~~CO-O~~	+ CH_3OH	Polyester	Polykondens.
~~COCl	+ H_2N~~ →	~~CO-NH~~	+ HCl	Polyamid	Polykondens.
~~NCO	+ HO~~ →	~~NH-CO-O~~	–	Polyurethan	Polyaddition
~~NCO	+ H_2N~~ →	~~NH-CO-NH~~	–	Polyharnstoff	Polyaddition

Anwesenheit von monofunktionellen Verbindungen vom Typ M-X oder M-Y führt zum Abbruch des Kettenwachstums, von tri- und höherfunktionellen Verbindungen zur Verzweigung und Vernetzung (siehe Härtung von Epoxydharzen, Bildung von Polyurethanschäumen u.a.m.).

Die wesentlichen Unterschiede zwischen Polymerisation und Polykondensation erkennt man, wenn man den Reaktionsverlauf betrachtet. Bei der Polymerisation wird eine wachsende Kette bei jedem Wachstumsschritt um eine Monomer-Einheit verlängert. Wird nun das aktive Ende einer Kette durch eine Abbruch-Reaktion abgesättigt, so ist diese Kette -unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad- wachstumsunfähig geworden.

Im Gegensatz zu einer Polymerisationsreaktion sind die im Verlauf einer Polykondensation entstehenden Zwischenstufen oligomere bzw. polymere Moleküle, die dieselben funktionellen Gruppen besitzen wie die monomeren Ausgangsstoffe; Sie lassen sich grundsätzlich isolieren und sind weiterhin reaktionsfähig im Sinne ihrer Bildungsreaktion.

Die Zwischenprodukte weisen in allen Stadien des Wachstums im wesentlichen die gleiche Reaktionsfähigkeit auf, wie die Ausgangsprodukte. Die Aktivierungsenergie jeder dieser einzelnen Reaktionsstufen ist also von ähnlicher Größe wie die des ersten Reaktionsschrittes. Deshalb können die Zwischenprodukte bei schrittweiser neuer Aktivierung weiter reagieren ("Stufenreaktion"). Zu Beginn der Reaktion werden zuerst dimere, trimere, tetramere und höhere Oligomere gebildet. Im Verlauf der Reaktion nimmt das Molekulargewicht der einzelnen Moleküle - auf Kosten der kleineren Moleküle - weiter zu.

Die zur Kettenbildung führende Verknüpfungsreaktion zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen kann in geschlossenen Systemen vollständig verlaufen, oder zu einem Gleichgewichtzustand führen. Im ersten Fall spricht man von einer irreversiblen, im zweiten von einer reversiblen Polykondensation. Die Natur der Verknüpfungsreaktion hängt natürlich von der Art der miteinander reagierenden funktionellen Gruppen ab. So verläuft z.B. die Polykon-

densation zwischen Diolen oder Diaminen mit Dicarbonsäuredichloriden bzw. Diisocyanaten praktisch irreversibel, während die Polykondensation zwischen Diolen und Dicarbonsäuren (Polyester-Synthese) sowie zwischen Diaminen und Dicarbonsäuren (Polyamid-Synthese) nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt, das - wie alle chemischen Gleichgewichte - dem Massenwirkungsgesetz unterliegt. Will man daher z.B. bei einer Polyester-Synthese hohe Molekulargewichte erreichen, so muß man die Zahl der Veresterungsschritte erhöhen, d.h. das Veresterungsgleichgewicht möglichst weit im Sinne der Polyesterbildung verschieben.

Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man das gebildete Wasser (allgemein das Produkt HZ) aus dem Reaktionsgemisch laufend entfernt. Die Möglichkeit, das Gleichgewicht durch Anwendung eines Überschusses der einen Komponente zu verschieben - wie es bei der Veresterung monofunktioneller niedermolekularer Verbindungen üblich ist - scheidet hier aus, da hierbei die funktionellen Gruppen der im Unterschuss vorhandenen Komponente bald verestert wären und man erhielte niedermolekulare Produkte.

Schematische Reaktionsgleichung einer reversiblen Polykondensation bifunktioneller Reaktanden (X = -COOH, Y = -OH, HZ = H_2O) mit äquimolarem Verhältnis der Monomeren $q = n_X / n_Y = 1$ und dem Endgruppenumsatz $p = (n_{X,0} - n_{X,t}) / n_{X,0}$:

$$n\ HO{-}M_X{-}OH + n\ HOOC{-}M_Y{-}COOH \xleftrightarrow{k_c}$$

$$2n\ (1\text{-}p)\ H{-}[{-}O{-}M_X{-}O{-}CO{-}M_Y{-}CO{-}]_{1/[2(1-p)]}{-}OH + 2np\ H_2O$$

Eine einfache stöchiometrische Überlequng führt zur Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n vom Endgruppenumsatz p und vom molaren Verhältnis der Monomeren bzw. der funktionellen Gruppen q:

Wir betrachten eine Mischung von Monomeren aus N_X Molekülen der Sorte $X\text{-}M_X\text{-}X$ und N_Y Molekülen der Sorte $Y\text{-}M_Y\text{-}Y$ (X und Y sind funktionelle Gruppen), wobei wir noch annehmen wollen, dass $N_X < N_Y$ ist. Jedes dieser Moleküle hat zwei funktionelle Gruppen; D.h. es sind zu Beginn der Polykondensation $2N_X$ funktionelle Gruppen der Sorte X und $2N_Y$ funktionelle Gruppen der Sorte Y vorhanden. Die Gesamtzahl der Monomermoleküle (Grundbausteine) ist:

$$N_0 = N_X + N_Y = N_X\ (1 + 1/q) \qquad \text{mit} \quad q = N_X / N_Y \leq 1$$

(q ist identisch mit dem Ausgangsmolverhältnis der Monomere.) Nach einer bestimmten Zeit t sollen $2pN_X$ (p = Umsatz) funktionelle Gruppen der Sorte X mit der gleichen Anzahl funktioneller Gruppen der Sorte Y reagiert haben. Die Zahl der noch vorhandenen funktionellen Endgruppen ergibt sich damit zur Zeit t zu

$$2N_X + 2N_Y - 4pN_X = N_X\ [\ 2 + (2/q) - 4p\ ]$$

Da jedes Molekül - unabhängig von seiner Größe - stets zwei funktionelle Endgruppen besitzt, ist die Zahl der Moleküle zur Zeit t auch halb so groß wie die Zahl der funktionellen Gruppen. Zur Zeit t sind damit

$$N_t = N_X\ [\ 1 + (1/q) - 2p\ ]$$

Moleküle vorhanden. Bei Polykondensationen ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n definiert als

$$P_N = \frac{\text{Zahl(Molzahl) der Grundbausteine im System}}{\text{Zahl (Molzahl) der Moleküle im System}} = \frac{N_0}{N_t}$$

(Hierbei werden abgespaltene Wassermoleküle nicht mitgezählt, wohl aber nicht umgesetzte Monomermoleküle).

Für P_n ergibt sich somit

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1+(1/q)}{1+(1/q)-2p} = \frac{1+q}{1+q-2pq}$$

Zwischen P_n und dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n gilt bei einer Polykondensation zweier bifunktioneller Monomerer X-M_X-X und Y-M_Y-Y die Beziehung:

$$P_N = \frac{2M_N}{M_X + M_Y - 2M_{HZ}}$$

M_X = Molekulargewicht des Monomeren X-M_X-X,
M_Y = Molekulargewicht des Monomeren Y-M_Y-Y,
M_{HZ} = Molekulargewicht des bei der Polykondensation abgespaltenen (kleinen) Moleküls (H_2O, Alkohol, HCl).

Der maximal erreichbare Polymerisationsgrad bifunktioneller Polykondensate ist durch das Ausgangsmolverhältnis q und den Umsatz p gegeben.

Drei Spezialfälle der bifunktionellen Polykondensation:

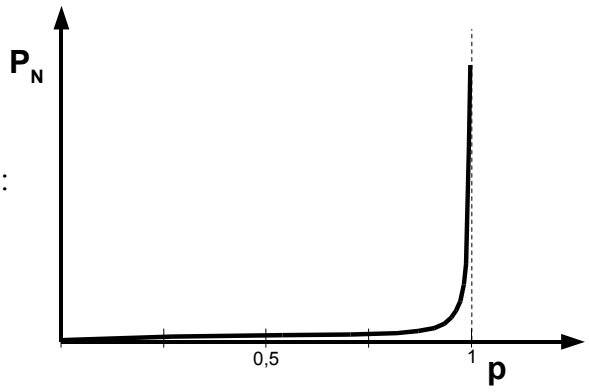
Mit **q = 1 (Äquimolare Ausgangsmischung)** ist

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

Zahlenbeispiel:

p	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,995	0,999
P_n	1	2	5	10	20	100	200	1000

Graphische Darstellung:



Mit **p = 1 (vollständiger Umsatz)** ist

$$P_n = \frac{1+q}{1-q}$$

Zahlenbeispiel:

q	0,5	0,75	0,8	0,9	0,95	0,99	0,995	0,999
P_n	3	7	9	19	39	199	399	1999

Mit **q = 1** und **p = 1** → **Ringmolekül** mit

$$P_n = (n_X + n_Y) N_A \quad (N_A = \text{Avogadro-Zahl}).$$

Zur Erreichung technisch interessanter Polymerisationsgrade (≈ 200 - 300) sollte p und q nahe bei 1 liegen. Bei Monomeren vom Typ $X\text{-}M_{XY}\text{-}Y$ ist die Forderung q = 1 stets erfüllt.

Bei reversiblen Polykondensationen ist p (und damit Pn) von der Lage des Gleichgewichtes, letztlich von der Gleichgewichtskonstante K_c , von T und von [HZ] abhängig.

Mit den Annahmen: $K_c \neq f$ (Kettenlänge), q = 1 und HZ = H_2O ist die Gleichgewichtskonstante nach dem MWG:

$$K_C = \frac{[\text{-XY-}][H_2O]}{[X][Y]} = \frac{pp_W}{(1-p)^2} \approx \frac{p_W}{(1-p)^2} \quad \text{(da p gegen 1 geht)}$$

$$p_W = \frac{[H_2O]}{[X]_0} = \frac{[H_2O]}{[Y]_0} \quad \text{= molarer Bruchteil an Wasser (~ Umsatz)}$$

$[X]_0$ und $[Y]_0$ sind die molaren Anfangskonzentrationen der funktionellen Gruppen X und Y.

Lösung der quadratischen Gleichung für K_c (gültig für q = 1) ergibt:

$$P_n = \frac{1}{1-p} \approx \sqrt{\frac{K_c}{p_W}} \quad \rightarrow \quad \text{aus } p_W \downarrow \text{ folgt } P_n \uparrow$$

Für P_n = 200 muss bei der Synthese von Polyamid-66 mit $K_c \approx 100 \rightarrow p_w = 0{,}0025$, bei einer Polyestersynthese mit $K_c \approx 100 \rightarrow p_w = 0{,}00025$ sein (Verfahrenstechnisch → Vakuum, hohe Temperatur). Die Molekulargewichte technisch hergestellter Polykondensate liegen um 20.000 g/Mol, die entsprechenden Polymerisate um 300.000 g/Mol.

Das bei einer reversiblen Polykondensation maximal erreichbare Molekulargewicht ist somit nicht von der Gleichgewichtskonstante K_c allein, sondern vom Verhältnis K_c/p_w abhängig. Der negative Einfluss einer niedrigen Gleichgewichtskonstante auf den Polymerisationsgrad kann durch entsprechende Erniedrigung der Wasserkonzentration (d.h. des p_w - Wertes) im Reaktionsgemisch wieder kompensiert werden.

Zum Schluss sei noch auf Umesterungs- bzw. Transamidierungsreaktionen hingewiesen, die bei reversiblen Polykondensationen stets als Nebenreaktionen ablaufen und von gewisser Bedeutung sind. Durch sie ändert sich zwar nicht das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades, es kann sich aber die Molekulargewichtsverteilung im System ändern. Im Endzustand stellt sich immer eine Gleichgewichtsverteilung der Molekülgröße entsprechend einer Schulz - Flory - Verteilung ein.

II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen

Die Mechanismen von Polykondensationsreaktionen sind die gleichen wie die der entsprechenden niedermolekularen Kondensationen (siehe Lehrbücher der organischen Chemie). Dementsprechend wird z.B. die Bildung von Polyestern aus Diolen und Dicarbonsäuren durch starke Säuren wie p-Toluolsulfonsäure ebenso katalysiert wie die Veresterung zwischen monofunktionellen Alkoholen und Säuren.
Flory konnte experimentell und theoretisch zeigen (P. J. Flory: „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953; und P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3334, 1939), dass auch die Kinetik von Polykondensationen über einen relativ großen Bereich des Umsatzes p durch die selben Zeitgesetze beschrieben werden kann, wie die der Kondensation zwischen monofunktionellen Alkoholen (oder Aminen) und Carbonsäuren. Das bedeutet, dass

1. die Reaktivität der funktionellen Gruppen von der Kettenlänge der wachsenden Polymermoleküle unabhängig ist (siehe auch die Annahme bei der Formulierung des MWG: Kc ≠ f(P)) und
2. die starke Viskositätszunahme der Reaktionsmischung mit steigendem Polymerisationsumsatz bzw. -grad (bis um einen Faktor 2000!) im Falle der externen Säurekatalyse zu keiner Abnahme der Geschwindigkeitskonstante k_P der Veresterungsreaktion führt.

Die Kinetik von Polykondensationsreaktionen lässt sich experimentell besonders einfach durch Änderung der Molekülgröße (d.h. des Polymerisationsgrades) mit der Zeit verfolgen. Sie sei am Beispiel der Polyestersynthese, der kinetisch am besten untersuchten Polykondensationsreaktion, beschrieben.

Bei einer Polyestersynthese ohne zugesetzten Katalysator wirken die Carboxylgruppen der Dicarbonsäure als Katalysator. Wesentlich schneller läuft die Polyreaktion jedoch durch externe Katalyse, d.h. durch Zusatz kleiner Mengen einer starken Säure. Kondensiert man eine Dicarbonsäure mit einem Diol in Anwesenheit eines zugesetzten Katalysators, so hängt bei Vernachlässigung der Rückreaktion (Hydrolyse) die zeitliche Abnahme der Konzentration an Carboxylgruppen von der molaren Konzentration an Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und Katalysator („Kat“) ab:

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k_P \cdot [Kat] \cdot [COOH] \cdot [OH]$$

Geht man von äquivalenten Konzentrationen an Carboxyl- und Hydroxylgruppen aus (Voraussetzung für den Erhalt hoher Polymerisationsgrade!), so wird [COOH] = [OH] und $[M_{Disäure}]$ = $[M_{Diol}]$ = [M]. Bei externer Katalyse ist [Kat] = konstant, so dass die Geschwindigkeit der Polykondensation durch ein Zeitgesetz einer Reaktion 2. Ordnung gegeben ist. Führt man für das Produkt aus Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_P und Katalysatorkonzentration eine neue Geschwindigkeitskonstante k_{pc} ein, so vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_{PC} \cdot [M]^2 \qquad \text{mit} \qquad k_{PC} = k_P \cdot [Kat]$$

Nach Trennung der Variablen und Integration von t = 0 (Start der Reaktion) bis t = t erhält man:

$$\frac{1}{[M]_t} - \frac{1}{[M]_0} = k_{PC} \cdot t$$

Der Umsatz einer Polykondensation p wurde als der Anteil der nach einer gewissen Reaktionszeit umgesetzten funktionellen Gruppen -bezogen auf ihre Zahl zu Beginn der Reaktion- definiert (siehe oben). Folglich ist auch die zur Zeit t vorliegende molare Konzentration an Monomeren $[M]_t$ über das Reaktionsausmaß p mit deren anfänglich vorhandenen molaren Konzentration $[M]_0$ verknüpft. Man kann daher p auch als das Verhältnis der Mole von bereits kondensierten Monomermolekülen pro Volumeneinheit zu deren Ausgangskonzentration definieren:

$$p = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0}$$

Dann ist auch

$$P_n = \frac{1}{1-p} = \frac{[M]_o}{[M]_t}$$

Durch Multiplikation der integrierten Geschwindigkeitsgleichung mit $[M]_0$ und Einführung des Polymerisationsgrades über den Umsatz erhält man schließlich:

$$P_n = k_{PC} \cdot [M]_0 \cdot t + 1 \quad = k_P \cdot [Kat] \cdot [M]_0 \cdot t + 1$$

Dernach ist der Polymerisationsgrad direkt proportional der Zeit t; Die Auftragung von 1/(1-p) bzw. P_n gegen t sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_P berechnet werden kann. Die experimentelle Überprüfung dieser Ansätze ergab im Falle der durch p-Toluolsulfonsäure katalysierten Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diolen für einen nicht zu großen Umsatzbereich die erwartete lineare Beziehung zwischen P_n und t.

Zur Überprüfung der Gültigkeit dieser Beziehungen aber auch zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante kann man den Verlauf des Polymerisationsgrades (z.B. viskosimetrisch) oder des Umsatzes (über Säure-Base-Titration der noch freien Carboxylgruppen) mit der Zeit während der Polykondensation experimentell untersuchen.

Für die Abweichungen von der Linearität bei hohen Polymerisationsgraden ist in der Regel die Reaktion des Katalysators mit den OH-Endgruppen des Polymeren verantwortlich. Ein Katalysator wie p-Toluolsulfonsäure wird der Reaktionsmischung nur in kleinen Konzentrationen zugesetzt. Am Anfang der Polykondensation sind viele Carboxylgruppen vorhanden, bei hohen Umsätzen aber nur wenige. Die Konzentration des Katalysators wird dann der Konzentration an Carboxylgruppen vergleichbar. Die Säuregruppen des monofunktionellen Katalysators verestern dann ebenfalls Hydroxylgruppen. Dies bedeutet zum einen den Abbruch des Kettenwachstums, zum anderen aber auch eine Verringerung der Konzentration des Katalysators und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit.

Arbeitet man ohne externen Katalysator, so funktioniert die Veresterung aufgrund der Selbstkatalyse durch die Carboxylgruppen weiterhin [s. auch Versuch Reversible Polykondensation in Schmelze], aber mit deutlich verlangsamter Geschwindigkeit. In diesem Fall kann die Konzentration des Katalysators [COOH] natürlich nicht mehr als konstant angesehen werden, hierdurch erhält man eine Reaktion 3.ter Ordnung und daraus eine Zeitabhängigkeit ~ $\sqrt{t}$. Der maximale Polymerisationsgrad ist jetzt nicht mehr durch den Katalysator limitiert, dafür ist mit Reaktionsdauern von mehreren Tagen bis zum Erreichen quasi-vollständiger Umsätze zu rechnen.

II.3.3 Verfahren der Polykondensation

Polykondensationsreaktionen können nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die sich in der Anzahl der Phasen (homogen-heterogen) und in der Durchführung unterscheiden.

II.3.3.1 Polykondensationen in homogener Phase

II.3.3.1.a Polykondensation in Lösung

Bei den eigentlichen Lösungskondensationen setzt man ca. 20 %ige Lösungen der Monomeren ein. Bei reversiblen Polykondensationen in Lösung kann das abgespaltene Wasser z.B. durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, wenn man Schlepper wie Benzol, Toluol oder CCl_4 einsetzt. Polykondensationen in Lösung werden im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen - reversible Kondensationen meist am Siedepunkt des Lösungsmittels - durchgeführt als Schmelzkondensationen. Um die Geschwindigkeit der Polykondensation zu erhöhen, ist daher oft der Zusatz eines Katalysators erforderlich. Die niedrigere Reaktionstemperatur ermöglicht andererseits die Herstellung thermolabiler Produkte.

Eine spezielle Ausführungsform der Lösungskondensation ist die kontinuierliche Dünnschichtverdampfung. Bei diesem Verfahren wird die Lösung der Ausgangskomponenten oben auf eine auf die Reaktionstemperatur erwärmte Füllkörperkolonne gegeben. Die Polykondensation findet in dünner Schicht auf der Oberfläche der Füllkörper statt, wobei das Kondenswasser durch einen Gegenstrom von Inertgas aus der Reaktionszone entfernt wird. Dieses Verfahren umgeht die Erhitzung größerer Reaktionsmassen, so daß keine lokale Überhitzungen auftreten können. Dadurch, und durch die rasche Abführung flüchtiger Produkte, werden Nebenreaktionen vermieden, so daß im allgemeinen transparente fast farblose Produkte erhalten werden. Durch Polykondensation in Lösung können auch Polymere mit hohem Molekulargewicht hergestellt werden.

II.3.3.1.b Polykondensation in der Schmelze

In den weitaus überwiegenden Fällen führt man Polykondensationen in der Schmelze bei Temperaturen zwischen ca. 120 - 180° C in inerter Gasatmosphäre (N_2, Ar) mit oder ohne zugesetztem Kalalysator aus. Es ist oft erforderlich, zuerst bei tieferer Temperatur eine Vorkondensation durchzuführen, wobei aus den eingesetzten Monomeren zunächst niedermolekulare Oligomere entstehen. Bei sofortigem Erhöhen der Temperatur kann ein Teil des flüchtigeren Monomeren aus der Reaktionsmischung verdampfen, wodurch die zum Erreichen höherer Molekulargewichte notwendige Äquivalenz der Monomerkomponenten nicht mehr gewährleistet ist. Nach der Vorkondensation kann dann die Reaktionstemperatur bei guter Durchmischung der Reaktionsmasse erhöht werden.

Handelt es sich um eine reversible Polykondensation in der Schmelze (z.B. Polyester-Synthese), so muß das Gleichgewicht durch Entfernen des gebildeten niedermolekularen Produktes - meist des Wassers – in Richtung Kondensation verschoben werden. Dies geschieht bei Schmelzkondensationen meist durch Anlegen von Hochvakuum. Die Schmelzkondensation setzt natürlich thermostabile Monomere und Polymere voraus.

II.3.3.1.c Polykondensation im festen Zustand

Bei der Synthese von bestimmten Polyamiden wird zuerst eine Vorkondensation in der Schmelze oder in Lösung durchgeführt und das dabei entstehende niedermolekulare Polyamid ("Präpolymere") anschließend im festen Zustand bei 200 - 220° C auskondensiert. Diese Polykondensation erfolgt verhältnismäßig rasch und führt zum helleren Endprodukt als die Schmelzkondensation. Polykondensationen im festen Zustand können aber auch von Monomeren ausgehend durchgeführt werden. Hierbei unterscheidet man zwischen drei Typen:

a) Die Polykondensation wird bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Monomeren durchgeführt.

b) Die Polykondensation wird bei einer Temperatur durchgeführt, die oberhalb des Schmelzpunktes der Monomeren, aber unterhalb der Erweichungstemperatur des gebildeten Polymeren liegt.

c) Dreidimensionale (vernetzende) Polykondensation.

II.3.3.2 Polykondensation in heterogenen Systemen

II.3.3.2.a Emulsions - Polykondensation

Die Polykondensation wird in Emulsionen von organischen Flüssigkeiten in Wasser durchgeführt. Charakteristisch für dieses Verfahren ist, dass beide Monomere in derselben (meist in der organischen) Phase gelöst sind und daß die Polykondensation ausschließlich im Innern dieser Phase stattfindet. Im Gegensatz zur Kondensation in Lösung werden bei der Emulsions-Polykondensation die Akzeptoren - die z.B. bei der Polykondensation zwischen Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden zur Bindung des abgespaltenen HCl zugesetzt werden - in der wässrigen Phase gelöst. Die räumliche Trennung von Hauptreaktion (Kettenwachstum in der organischen Phase) und Nebenreaktionen (Neutralisation von HCl, unerwünschte Hydrolyse des Dicarbonsäuredichlorides in der wässrigen Phase) ist der besondere Vorteil der Emulsions - Polykondensation.

II.3.3.2.b Grenzflächen - Polykondensation

Bei der Grenzflächen-Polykondensation wird das eine Monomere (z.B. ein Diamin) in Wasser, das andere Monomere (z.B. ein Dicarbonsäuredichlorid) in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie CCl_4, 1,1,1-Trichlorethen, Tetrachlorethen u.ä. gelöst, während das entstehende Polymere in keinem der beiden Lösungsmittel löslich ist. Die Polykondensation findet auf der organischen Seite der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen statt. Da die Säurechloride wegen der stärkeren Basizität des Diamins schneller mit diesem als mit dem Wasser reagieren, erhält man praktisch keine Hydrolyse des Säurechlorids zur Säure. Zum Binden des bei der Reaktion entstehenden HCl wird der wässrigen Lösung oft eine Base wie Pyridin zugesetzt. Werden die beiden Lösungen z.B. in einem Becherglas vorsichtig übereinander geschichtet, so kann der an der Phasengrenze entstehende Polyamid-Film von der Mitte der kreisförmigen Phasengrenze aus in Form eines dünnen Schlauches kontinuierlich abgezogen werden. Die beiden Phasen können aber auch durch intensive Durchmischung so fein verteilt werden, daß das Polymer in Granulat- oder Pulver-Form anfällt.

Trotz einiger Vorteile ist die Grenzflächenkondensation für die Synthese von Polymeren mit einer einzigen Ausnahme eine Laboratoriumsmethode geblieben, da die Säurechloride für eine technische Produktion zu teuer sind. Diese Ausnahme ist die Polykondensation von Bisphenolen mit Phosgen zu Polycarbonaten. Ein schönes Beispiel für diese Methode ist auch die Polykondensation von Nylon, bei man einen Nylonfaden von der Grenzfläche der beiden Phasen her aus dem Reagenzgefäß ziehen kann.

II.3.3.2.c Gasphasen - Polykondensation

Bei der Gasphasen-Polykondensation wird das eine Monomere (z.B. ein Diamin) in Wasser gelöst, während das andere Monomere (z.B. ein Dicarbonsäuredichlorid) gasförmig (meist mit Inertgas verdünnt) zur Reaktion gebracht wird. Zum Unterschied von der Grenzflächen-Kondensation in flüssig-flüssig Systemen werden die Polymere bei der Gasphasen-Polykondensation exakt an der Phasengrenze gebildet, da hier keine organische Phase vorhanden ist.

II.3.3.3 Ungesättigte Polyester

Unter ungesättigten Polyestern versteht man meist lineare Polykondensate, die durch Veresterung ungesättigter Dicarbonsäuren und Glykolen hergestellt werden. Dabei können in die Polyesterkette zusätzlich auch gesättigte Dicarbonsäure- bzw. Diolkomponenten zu bestimmten Anteilen eingebaut werden.

Als ungesättigte Komponente kommt meistens die durch katalytische Oxidation von Benzol relativ preiswert zugängliche Maleinsäure bzw. ihr Anhydrid zur Anwendung. Auch die stereoisomere Fumarsäure, ihr Methylderivat, die Mesaconsäure und die dazu isomere Citraconsäure werden neben der Itaconsäure und der Methyl-malonsäure mehr oder weniger häufig eingesetzt.

Als Glykolkomponente können das Ethylenglykol und seine Homologen verwendet werden, mit Ausnahme der 1,4-Glykole, die wegen ihrer Neigung zur Furanringbildung ihre Dioleigenschaften verlieren können und dadurch schwierig zu verestern sind. Auch das Diethylenglykol und seine Polymer-Homologe werden allein oder im Gemisch mit anderen Glykolen angewandt.

Eine für die technische Anwendung wichtige Eigenschaft der ungesättigten Polyester ist ihre Fähigkeit, mit Vinylverbindungen, wie z.B Styrol, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester nach Zusatz peroxidischer Initiatoren in vernetzte unlösliche und unschmelzbare Produkte überzugehen, wobei sich echte Copolymerisate bilden (vernetzende Copolymerisation). In Abhängigkeit vom Gehalt an ungesättigten Bindungen in den Polyesterketten, vom Kondensationsgrad bzw. vom Molgewicht des Polyesters, von der Konstitution der angewandten Vinylverbindung und vom Mengenverhältnis Polyester/Vinylverbindung resultieren Copolymerisate verschiedener Eigenschaften. Durch teilweisen Ersatz der Maleinsäure durch gesättigte Dicarbonsäuren wird die Reaktivität des Polyesters herabgesetzt. Adipin- und Sebacinsäure machen den Polyester elastisch, da die langen CH_2-Ketten zwischen den beiden Carboxylgruppen die freie Drehbarkeit innerhalb der Molekülgruppen stark erhöhen. Will man umgekehrt die freie Drehbarkeit innerhalb der Molekülgruppen herabsetzen und damit die Härte des Polyesters erhöhen, so kann man aromatische Dicarbonsäuren mit einbauen. Die technischen Polyester stellen immer einen Kompromiß der Eigenschaftsoptima dar. Durch die verschiedensten Monomerkombinationen lassen sich gewünschte Eigenschaften erzielen.

Die Einführung der ungesättigten Polyester durch C. ELLIS brachte auf dem Kunststoffgebiet eine Menge anwendungstechnischer Vorteile. Was mit den bisherigen Spritzguß- und Preßmassen nicht zu bewerkstelligen war, z.B. die Herstellung großer Formstücke in billigen Formen aus Holz, Zement oder Gips und dergleichen, ohne Anwendung großer Pressen und Drucke, konnte nun durchgeführt werden. Für die meisten Anwendungen werden die Polyesterharze mit Glasfaser oder anderen Vliesen verstärkt (GFK). Hierdurch werden hohe mechanische Festigkeiten bei geringem spezifischen Gewicht erzielt, Vorteile, die sich bei der Herstellung vieler Gebrauchsgegenstände als äußerst nützlich erwiesen haben.

II.4 Reaktionstechnische Besonderheiten der Polymersynthese

Zur Durchführung von Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen wurden verschiedene diskontinuierliche, kontinuierliche, homogene und heterogene Verfahren entwickelt. Dabei mussten - vor allem bei technischen Polymersynthesen - folgende Besonderheiten von Polyreaktionen berücksichtigt werden:

a) Reaktionsprodukte haben mittlere Molgewichte um 10^4 bis 10^7 g/Mol, liegen als Gemische mit unterschiedlicher Molgewichtsverteilung vor (Dispersität).

b) Reaktionsmassen haben hohe Viskosität, bei Substanzpolymerisation im Bereich von 10^{-2} (bei Monomeren) bis zu 10^4 Pas (bei Polymeren) → Rührproblem.

c) Oft große exotherme Reaktionswärmen, bis zu ΔH_P = -100 kJ/Mol Monomer, d.h. $(\Delta T)_{adiabatisch} \approx 1800$ °C !

d) Niedrige Wärmedurchgangszahlen, um 25 W m^{-2} K^{-1} → Probleme mit Wärmeabfuhr.

e) Stationäre Konzentration von Kettenträgern bei radikalischer Polymerisation liegt bei ca. 10^{-8} Mol/l; Benötigter Umsatz bei Polykondensation ≈ 99,5%; Polyreaktionen sind daher sehr empfindlich gegen Verunreinigungen; Monomer-Reinheiten bis 99,9% sind nötig.

f) Gewünschte physikalische und anwendungstechnische Eigenschaften der Produkte müssen bei der Synthese sofort stimmen: Polymere lassen sich nicht wie niedermolekulare Substanzen destillieren oder umkristallisieren; Selbst die Extraktion niedermolekularer Anteile oder das Mischen verschiedener Chargen können schwierig sein; An morphologischen Parametern, wie Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung lässt sich nachträglich auch nichts ändern.

III Charakterisierung von Polymeren

Der optimale Einsatz von Kunststoffen in Forschung und Technik setzt die genaue Kenntnis der physikalischen, mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Werkstoffe voraus.

Die besonderen Eigenschaften von Polymeren wie z.B.

- hohe Viskosität von Lösungen und Schmelzen,
- Kautschukelastizität,
- Fließanomalien,
- Faser- und Filmbildung,
- Quellung/Gelbildung,
- Unverträglichkeit

sind letztlich auf das Strukturprinzip ihrer langen, flexiblen oder steifen Kettenmoleküle bzw. auf ihre hohe Molmasse ($M \approx 10^4 - 10^7$ g/Mol) zurückzuführen. Die chemische Natur der die Ketten bildenden Atome ist mehr für die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Polymertypen im Vergleich verantwortlich.

Die hohe Molmasse und die sich daraus ergebenden besonderen Eigenschaften der Polymeren machen die Polymerwissenschaft überhaupt erst zu einem eigenen Teilgebiet der Chemie.

III.1 Mittlere Molmasse und Polydispersität von Polymeren

Durch die statistische Natur von Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen sind die entstehenden Polymere stets Gemische von Makromolekülen unterschiedlicher Kettenlänge. Man spricht von **Uneinheitlichkeit** bzw. **Polydispersität**. Die üblichen Methoden zur Molmassenbestimmung liefern daher stets **Mittelwerte der Molmasse M**. Eine vollständige Charakterisierung einer Polymerprobe enthält damit Idealerweise:

- mittlere Molmasse
- Breite der Verteilung
- Form der Verteilung

Der Wert der **mittleren Molmasse** hängt von der Art der Mittelwertbildung [s. Kap. III.1.2] und damit von der gewählten Charakterisierungsmethode ab. Die **Art des Mittelwertes** muss daher **immer angegeben** werden !

Als Maß für die Breite der Verteilung kann zum Beispiel die Standardabweichung der Verteilung dienen. In der Polymerchemie üblicher ist jedoch die so genannte Polydispersität Q [auch Dispersität genannt], die das Verhältnis des Gewichtsmittelwertes und des Zahlmittelwertes [s. Kap. III.1.2] darstellt. Manchmal wird auch die Uneinheitlichkeit U verwendet:

$$Q = \frac{M_w}{M_N} \quad ; \qquad U = Q - 1 = \frac{M_w}{M_N} - 1$$

Die **Form der Verteilung** ist die am schwierigsten zu bestimmende Größe, so dass häufig nur der Mittelwert der Verteilung bestimmt ist und zumindest für die Form bekannte Verteilungen [s. folgendes Kapitel] bzw. Werte aus der Literatur eingesetzt werden. Zur experimentellen Bestimmung der MWD wird heute sowohl in der Forschung wie auch bei der ständigen Produktionskontrolle technisch hergestellter Polymere häufig die Gelpermeationschromatographie (GPC, SEC) eingesetzt.

III.1.1 Molmassenverteilungen

Bei gegebenem Mittelwert und identischer Polydispersität kann die Form der Verteilung immer noch deutlich verschieden sein. Vollständige Information über die Zusammensetzung eines polymolekularen Gemisches liefert erst die Verteilungskurve der Molmassen (Molmassenverteilung, abgekürzt MWD aus Molecular weight distribution).

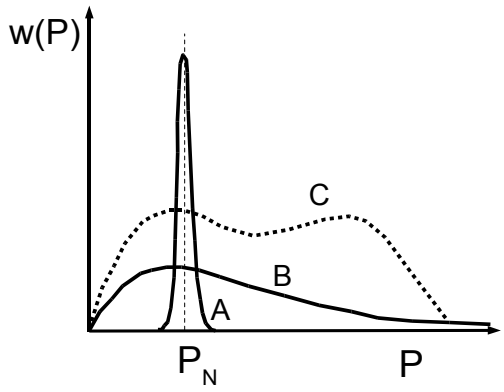


Abb.14 Schematische Darstellung einiger Verteilungskurven des Polymerisationsgrades P:

w(P) = Massenanteil des Polymerisationsgrades P am Gesamtpräparat;

A: Enge (z.B. Poisson-Verteilung);

B: Breite (z.B. Schulz-Zimm-, Floryverteilung);

C: Bimodale Verteilung.

Zur Beschreibung der Molmassenverteilung geht man normalerweise in zwei Schritten vor: Bi oder multimodale Verteilungen werden durch die Überlagerung geeigneter monomodaler Verteilung beschrieben. Für monomodale Verteilungen gibt es viele theoretische Ansätze, aus denen man die am besten zur experimentellen Verteilung passenden auswählt:

Die *Einparametermodelle* (z.B. Poissonverteilung für Anionische Polymerisation oder die Verteilung für Polykondensationspolymere) besitzen als einzige Variable die mittlere Molmasse, sie beruhen auf theoretischen Überlegungen über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus. Da die realen Reaktionen und damit auch die Größenverteilungen selten die idealen Annahmen dieser Einparameterverteilungen vollständig erfüllen, arbeitet man üblicherweise mit sogenannten *Zweiparameternverteilungen*. Hier sind sowohl die mittlere Molmasse als auch ein die Polydispersität bestimmender Wert variabel. Beispiele hierfür sind die Gaußverteilung (auch Normalverteilung genannt), die logarithmische Normalverteilung und die Schulz-Zimm-Verteilung (verallgemeinerte Form der Flory-Verteilung). Selten werden auch Dreiparameterverteilungen (z.B. Hosemann-Schramek) in der Literatur erwähnt. Bei diesem kann mit einem dritten Parameter die Form der Verteilung beeinflusst werden, allerdings haben die Variablen dieser Dreiparameterverteilungen dann keinen direkten Bezug mehr zu der mittleren Größe und der Polydispersität, sind also sehr unanschaulich in der Handhabung.

Die Molmassenverteilungen linearer Polymere werden üblicherweise in vier Klassen unterteilt:

A: Engverteilte oder gut fraktionierte **Polymere** , Polydispersität $Q \leq 1.25$. Beispiele hierfür sind über anionische oder kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellte Polymere oder eben nachträglich fraktionierte Systeme (z.B. mit präperativer GPC).

B: Normal **fraktionierte Polymere**, Polydispersität $1.30 \leq Q \leq 1.75$.

C: klassiche (**most probable**) Polymere, Polydispersität $1.8 \leq Q \leq 2.4$. Beispiel hierfür ist die radikalische Polymerisation, die bei sauberer Durchführung eine Polydispersität Q=2 oder etwas schlechter liefert.

D: **breit verteilte** Polymere, Polydispersität $Q \geq 2.5$. Ein Beispiel hierfür ist die Hochdruckpolymerisation von Polyethylen, die Polydispersitäten von P=15-30 erreichen kann.

Die erste dieser Klassen wird normalerweise mit einer Poisson- oder Gaußverteilung beschrieben, die anderen drei Klassen entsprechen normalerweise recht gut einer Schulz-Zimm-Verteilung, die bei der Polydispersität Q=2 genau der verbreiteten Flory-Verteilung entspricht.

Wichtig bei der Darstellung ist auch die gewählte Häufigkeit, die auf der y-Achse aufgetragen wird. Hierzu wird üblicherweise entweder der Gewichtsbruch w(P) bzw. die Zahlenhäufigkeit n (P) der jeweiligen Größenfraktion verwendet.

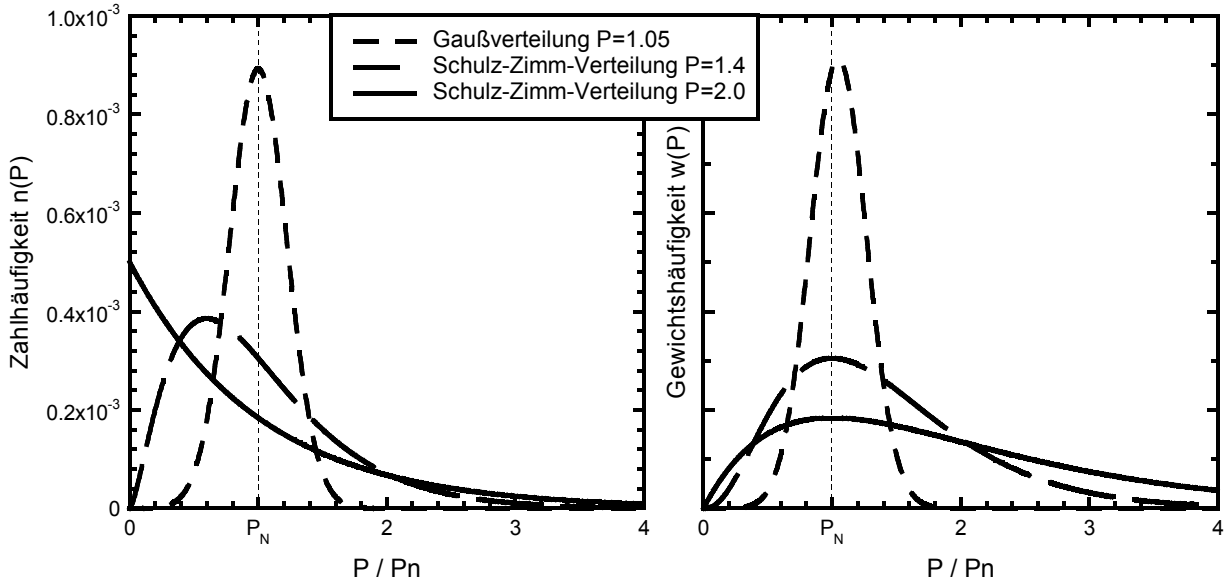


Abb. 15: Zahl- (links) und Gewichtshäufigkeit (rechts) von Verteilungen verschiedener Polydispersität P. Als Beispiel sind hier die Gaußverteilung für eine enge Verteilung sowie die Schulz-Zimm-Verteilung für zwei breite Verteilungen gewählt. Man beachte den Unterschied bei kleinen x-Werten bei den breiten Verteilungen.

Abbildung 15 zeigt diesen Unterschied für verschiedene Verteilungen. Während es für enge Verteilungen zumindest optisch keine großen Differenzen zwischen Gewichtsbruch und Zahlenbruch gibt, sieht man bei den breiten Verteilungen gravierende Unterschiede: Hier tritt eine wichtige Eigenschaft der Gewichtshäufigkeitsverteilung, die Unterdrückung kleiner Molekulargewichte, deutlich hervor. Da die breiteste Verteilung in Abb. 15 mit Polydispersität P=2 der standardmäßig erwarteten Massenverteilung entspricht, wird klar, dass die Gewichtsverteilung bei den kleinen Polymerisationsgraden Informationen unterdrückt. Man muss also auf jeden Fall die verwendete Form der Verteilung deutlich kennzeichnen.

III.1.2 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades

Bei der experimentellen Bestimmung von Molgewichten treten verschiedene Mittelwerte auf, je nach verwendeter Charakterisierungsmethoden. Für osmotische Methoden ist nur die Anzahl der jeweiligen Moleküle relevant, diese Methoden sehen also die wirklich vorliegende Zahlverteilung. Die Lichtstreuung dagegen sieht eine Gewichtsverteilung, da größere Moleküle stärker Licht streuen als kleinere, also hohe Molekulargewichte stärker gewichtet werden.

Insgesamt gibt es mindestens vier häufig auftretende Mittelwerte, die hier im einzelnen kurz vorgestellt werden.

III.1.2.1 Zahlenmittel Mn (Pn)

Bei Bildung des Zahlenmittels werden die Moleküle "gezählt", d.h. der Beitrag einer bestimmten Molekülgröße zum Mittelwert hängt nur von der Anzahl dieser Moleküle im Gemisch ab.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i = \frac{\sum m_i}{\sum m_i / M_i} = \frac{1}{\sum w_i / M_i}$$

Mit n_i= Molzahl, x_i= Molenbruch, $m_i=n_iM_i$= Masse und w_i =Massenbruch. Für die stetige Verteilung erhält man entsprechend

$$P_n = M_n / M_0 \quad \text{und} \quad M_n = \int_0^\infty x(M)\, M\, dM = 1 / \int_0^\infty \frac{w(M)}{M}\, dM$$

w(M) ist der differentielle Massenanteil der Molmasse M im System und M_0 die Molmasse des Monomers.

M_n (P_n) wird mit Bestimmungsmethoden erhalten, bei denen die Messgröße nur von der Anzahl der Moleküle in Lösung aber nicht von ihrer Größe abhängt. Hierzu zählen alle kolligativen Methoden (Membran- und Dampfdruck-Osmometrie, Kryoskopie, Dampfdruckerniedrigung, Ebullioskopie) sowie die verschiedenen Ausführungsformen der Endgruppenmethode.

III.1.2.2 Massen- (oder Gewichts-)mittel M_w (P_w)

Bei Bildung des Gewichtsmittels werden die Moleküle nach ihrer Masse gewertet ("gewogen"), d.h. der Beitrag einer bestimmten Molekülgröße zum Mittelwert wird durch den Massenanteil dieser Moleküle am Gesamtpräparat bemessen. Die entsprechenden Definitionsgleichungen lauten dann:

$$P_w = M_w / M_0 \quad \text{mit} \quad M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum w_i M_i \quad \text{bzw.} \quad M_w = \int_0^\infty w(M) M\, dM$$

M_w (P_w) erhält man entsprechend mit Methoden, die auf die Masse der Moleküle ansprechen (Lichtstreuung, Ultrazentrifuge nur bei Benutzung des Sedimentationsgleichgewicht). So hat ein großes Molekül sehr viele Streuzentren (Atome = „atomare Sender“), sein Beitrag zur meßbaren mittleren Streuintensität ist größer, als der eines kleineren Moleküls mit wenigeren Streuzentren. Die Massenmittel M_w werden u.a. bei der Eichung der Viskosimetrie oder - im Vergleich mit M_n - zur Bemessung der Polydispersität oder Uneinheitlichkeit benötigt.

III.1.2.3 Z - Mittel M_z (Zentrifugationsmittel)

Durch eine noch stärkere Gewichtung höhermolekularer Anteile werden die sogenannten Z - Mittel M_z bzw. P_z definiert („Z“ von der Ultrazentrifugation als Bestimmungsmethode), die jedoch im Falle der Molmasse bzw. P eine vergleichsweise geringe Bedeutung haben. Wichtig ist dieser Mittelwert jedoch bei der Bestimmung von Teilchengrößen, da z.B. die Lichtstreuung das Z-Mittel des Gyrationsradius bestimmt. Man erhält:

$$P_Z = M_Z / M_0$$

$$\text{mit} \quad M_Z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} \quad \text{bzw.} \quad M_w = \int_0^\infty w(M) M^2 dM \;/\; \int_0^\infty w(M) M\, dM$$

III.1.2.4 Viskositätsmittel M_η (P_η)

Dieses wird bei viskosimetrischen Molmassenbestimmungen erhalten. Die Definitionsgleichung lautet:

$$P_\eta = M_\eta / M_0 \quad \text{mit} \quad M_\eta = \left(\frac{\sum m_i M_i^{a_\eta}}{\sum m_i} \right)^{1/a_\eta} = \left(\sum w_i M_i^{a_\eta} \right)^{1/a_\eta}$$

a_η = Exponent der [η] - M - Beziehung (siehe III.5.2 Viskosimetrie)

III.1.2.5 Vergleich der verschiedenen Mittelwerte

Aus den Definitionsgleichungen der Mittelwerte folgt, dass

- für ein Präparat **einheitlicher** Molmasse $\mathbf{M_n = M_\eta = M_w = M_z}$
- und für ein **polymolekulares** Gemisch stets $\mathbf{M_n < M_\eta \leq M_w < M_z}$

gilt. Insgesamt gilt: Die **Art des Mittelwerts** muss immer berücksichtigt werden. Berechnet man zum Beispiel aus dem Molekulargewicht M_W den Gyrationsradius $\langle R_G \rangle_Z$,so muss man den Mittelwert natürlich vorher umrechnen. Dies gilt für die ungestörte Polymerkette, d.h. im Theta-Lösungsmittel [s. III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung]. In realen Lösungsmittel hängt die Umrechnung der Mittelwerte oft nicht nur von der Verteilung, sondern auch noch zusätzlich von der Aufweitung der Polymerkette [d.h. vom Excluded-Volume-Koeffizient ε oder vom Exponent a_η (III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung) der Mark-Houwink-Sakurata-Gleichung (III.5.2 Viskosimetrie) ab. Für viele typische Berechnungen gibt es sogenannte „polymolecularity correction factors“, siehe z.B. Handbook of Polymers, Brandrup-Immergut.

Die Flory-Verteilung (Q=2, Spezialfall der Schulz-Zimm-Verteilung) stellt die am häufigsten auftretende Verteilung dar. So beschreibt sie z.B. sowohl Polykondensate als radikalisch hergestellte Präperate recht gut. Im englischen Sprachgebrauch tritt sie daher auch als „most probable distribution“ auf. Hat man keine genauen Informationen über das vorliegende Präperat (z.B. durch GPC-Messungen, s. III.5.6), so ist die Flory-Verteilung zur Abschätzung der Polydispersitätseffekte meist eine gute Annahme.

Für diese spezielle Verteilung sollen daher die Verhältnisse der Mittelwerte noch einmal dargestellt werden:

Flory-Verteilung, **Q=2**:

$$\mathbf{X_w} = 2 \cdot X_N$$

$$\mathbf{X_z} = 3 \cdot X_N$$

$$1.534 \cdot X_N \leq \mathbf{X_\eta} \leq 2 \cdot X_N$$

Das Viskositätsmittel ist am kompliziertesten, da es außer von der Polydispersität noch von dem Exponenten der Viskosität-Masse-Abhängigkeit (Mark-Houwink-Sakurada Gleichung, s. Kapitel III.3.2 Viskosimetrie) und damit von Lösungsmittelqualität und Temperatur abhängt.

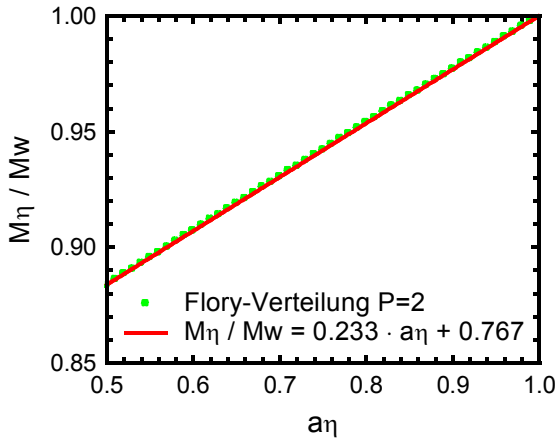


Abb. 16: Abhängigkeit des Viskositätsmittels der Molmasse von dem Exponenten a_η für eine Flory-Verteilung (Schulz-Zimm-Verteilung mit Dispersität Q=2).

Das Viskositätsmittel strebt gegen das Gewichtsmittel für $a_\eta \rightarrow 1$. Sind die Koeffizienten der MHS-Gleichung bekannt, so lässt sich das Verhältnis Viskositätsmittel zu Gewichtsmittel berechnen. Abbildung 16 zeigt die sich ergebende lineare Abhängigkeit von M_η/M_W von a_η für eine Flory-Verteilung mit einer Polydispersität Q=2.

III.2 Kettenkonfiguration in Lösung

Die allgemeine Konfiguration von Polymerketten in Lösung oder Schmelze ist ein hochkomplexes Problem, das hier nicht annähernd vollständig beschrieben werden kann.

Ein allgemeines Verständnis der Beschreibung von Polymeren in Lösung und der dazu verwendeten Parameter kann jedoch auch an dem einfachsten Fall, dem isolierten, linearen Polymermolekül in verdünnter Lösung, erzielt werden. Flexible Kettenmoleküle liegen in Lösung und in LM-freiem kautschukelastischem Zustand in Form von statistischen Knäueln vor. Das liegt daran, dass das Molekül durch Rotation um die vielen Einfachbindungen des Kettenrückgrates eine große Anzahl energiegleicher (und daher gleich wahrscheinlicher) Konformationen ("Mikrozustände") annehmen kann und seine Entropie in diesem Zustand daher maximal ist.

III.2.1 „Random walk“ oder die Zufallskette

Die formale Analogie zwischen dem regellosen Linienzug eines verknäuelten Kettenmoleküls und der ebenso zufälligen Irrflugstrecke eines kleinen Teilchens bei der Brown'schen Bewegung führt zu der Idee, das statistische Knäuel mit den bekannten Gesetzen der Irrflugstatistik (auch „random walk statistic“) als ein Diffusionsproblem zu beschreiben.

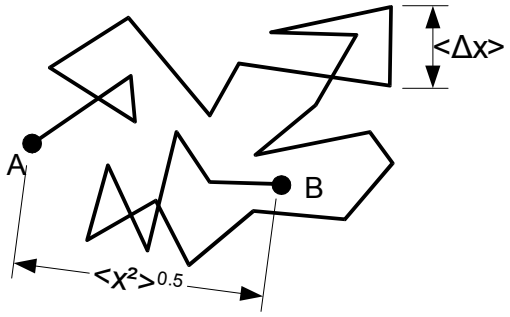


Abb.17

Schematische Darstellung des Zickzackweges eines Gasmoleküls bei der Translationsdiffusion (Brown'sche Bewegung) in 2D- Darstellung.

A : Aufenthaltsort eines Gasmoleküls zur Zeit t_1;

B : Aufenthaltsort des Moleküls zur Zeit t_2;

$\langle \Delta x \rangle$: Mittlere Länge der Strecke zwischen zwei Richtungsänderungen (mittlere freie Weglänge);

N : Zahl der Richtungsänderungen bzw. Zusammenstöße auf dem Weg von A bis B (Stoßzahl);

$\langle x^2 \rangle^{0,5}$: Mittlere Entfernung der Orte A und B ("root-mean-square"-Mittel; gemittelt über alle möglichen "Wege" von A nach B).

Der zurückgelegte Weg läßt sich in Vektorschreibweise ($\vec{x}_j$ Richtungsvektor der freien Bewegung zwischen zwei Stößen) einfach darstellen:

$$\overrightarrow{AB} = \vec{X} = \sum_{j=1}^{N} \vec{x}_j \qquad (1)$$

Für eine zufällige Diffusion verschwindet der Mittelwert des zurückgelegten Weges über alle Moleküle (Ensemblemittel) und der Mittelwert über die verschiedenen Wege eines Moleküls zu verschiedenen Zeiten (Zeitmittel) natürlich, da sich das gesamte System ja nicht bewegt. Das erste nicht verschwindende Moment des zurückgelegten mittleren Weges $\langle X \rangle$ ist das zweite:

$$\langle X^2 \rangle = \langle \vec{X} \cdot \vec{X} \rangle = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \langle \vec{x}_j \cdot \vec{x}_k \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle R_j^2 \rangle + 2 \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \langle x_j \cdot x_k \cdot \cos(\alpha_{jk}) \rangle \qquad (2)$$

Für genügend große Zahl von Richtungsänderungen ($N \rightarrow \infty$) treten alle Winkel α_{jk} mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, so dass der zweite Summand in Gl.(2) verschwindet. Somit ergibt sich dann für die mittlere quadratische Verschiebung des Teilchens:

$$\langle X^2 \rangle = N \langle \Delta x \rangle^2 \qquad (3)$$

III.2.1.1 End-Zu-End Abstand <h²> einer Zufallskette

Dieses Modell lässt sich direkt auf eine Polymerkette aus N Monomereinheiten der Länge lB übertragen. Bei ausreichend hohem N ($N \rightarrow \infty$) gilt für den mittleren quadratischen Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ (gemittelt über alle möglichen Konformationen des Moleküls):

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l_B^2 \qquad (4)$$

Der mittlere quadratische Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ stellt die in theoretischen Herleitungen verwendete Größe zur Beschreibung der Ausdehnung einer Polymerkette in Lösung dar.

III.2.1.2 Trägheitsradius R_G einer Zufallskette

Eine andere Größe zur Beschreibung der Ausdehnung einer Polymerkette ist der Gyrationsradius oder Trägheitsradius R_G. Dieser ist auch einer experimentellen Bestimmung, z.B. mit Hilfe der Lichtstreuung (Kap. III.5.5 Lichtstreuung), zugänglich. Er lässt sich für eine Polymerkette aus den Schwerpunktsabständen der einzelnen Streuzentren (=Atome oder Monomereinheiten) berechnen, wie Abb.18 noch einmal verdeutlicht.

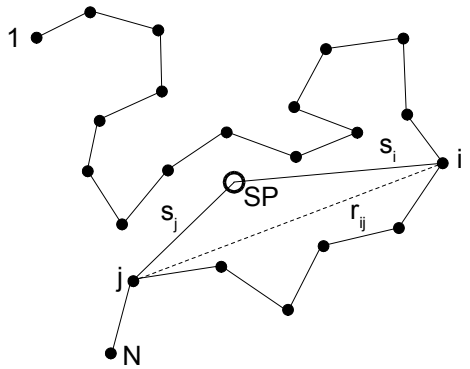


Abb.18: Schematische Darstellung einer Polymerkette aus N Atomen (Monomereinheiten) in Lösung (SP= Schwerpunkt des Moleküls).

$$R_G^2 = \frac{1}{2N_{SZ}^2} \sum_i^{N_{SZ}} \sum_j^{N_{SZ}} \langle r_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{N_{SZ}} \sum_i^{N_{SZ}} \langle s_i^2 \rangle \qquad (5)$$

$\langle r_{ij}^2 \rangle$: mittlerer quadratische Abstand zwischen zwei Gliedern auf der Kette

$\langle s_i^2 \rangle$: quadratischer Abstand des Kettengliedes i vom Schwerpunkt des Moleküls

Der Gyrationsradius entspricht damit dem aus der Mechanik bekannten Trägheitsradius eines Objektes. Für eine Zufallskette ist er durch einen sehr einfachen Zusammenhang mit dem Kettenendabstand verknüpft:

$$R_G^2 = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle = \frac{N \cdot l_B^2}{6} \qquad (6)$$

III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung

Für reale Polymerketten ist die Zufallskette im allgemeinen nicht anwendbar, da zwei wichtige Vorraussetzungen nicht erfüllt sind: Zum einen die freie Orientierbarkeit der einzelnen Kettensegmente zueinander, die bei normalen Ketten durch die Bindungswinkel stark eingeschränkt ist, zum anderen die mögliche Selbstüberschneidung der Zufallskette.

Insgesamt können diese Wechselwirkungen in zwei Gruppen eingeteilt werden:
1. Nahordnungswechselwirkungen, die zwischen benachbarten Atomen oder Gruppen auftreten und normalerweise durch Überlappen von Elektronenwolken hervorgerufen werden, z.b. die Bindungswinkel.
2. Fernordnungswechselwirkungen, die evtl. auftretende Abstoßung oder Anziehung zwischen weit entfernten Kettengliedern, aber auch Kräfte zwischen Kettensegmenten und Lösungsmittelmolekülen umfassen. Man spricht hierbei auch oft von *Excluded Volume* Effekten.

III.2.2.1 Die ungestörte Kette in Lösung

Im sogenannten Theta-Lösungsmittel, in dem der 2te Virialkorffizient A_2 der Wechselwirkung zwischen den Polymerketten verschwindet, treten keine Fernordnungswirkungen wie z.B. *Excluded-Volume* Effekte auf. Die Struktur der Kette wird hier also völlig durch die Nahordnungswechselwirkungen (Bindungswinkel und Rotationsfreiheit) bestimmt. In diesem Fall redet man auch von der ungestörten Kettenkonformation („unperturbed coils“) und kennzeichnet diesen Zustand durch den Index 0.

III.2.2.1.a Einschränkungen durch Bindungswinkel und Rotationsbarrieren

Der einfachste Fall einer realen Polymerkette ist die Kette mit eingeschränktem Bindungswinkel und freier Rotation um die Bindungen („freely rotating chain“). Für diese Kette erhält man für den Kettenendabstand bei einem festen Bindungswinkel Θ:

$$\langle h^2 \rangle_{0,fr} = N \cdot l_B^2 \cdot \frac{1-\cos(\theta)}{1+\cos(\theta)} \qquad (7)$$

Die „Rotationsfreie“ Kette ist eine gute Näherung für einfache, reale Polymerketten bei hohen Temperaturen (Energieunterschiede zwischen cis- und trans-Konfigurationen klein gegen RT), z.B. Polyethylen bei Raumtemperatur.

Treten bei einer Polymerkette entweder starre Rotationsbarrieren auf oder ist die Temperatur sehr niedrig, beschreibt auch Gl.(7) die Ausdehnung der Kette nicht ausreichend. Für Spezialfälle (behinderte Rotation mit torsionsunabhängigen Rotationspotential) sind dann noch weitere Gleichungen für den Kettenendabstand in der Literatur zu finden. Diese sind jedoch nur für spezielle Systeme von Bedeutung und werden daher hier nicht diskutiert.

III.2.2.1.b Das charakteristische Verhältnis

Eine allgemein gültige Beschreibung einer Polymerkette ist sehr komplex, da viele Einschränkungen der Bindungswinkel und der Rotation inclusive vielfältiger Zwischenzustände möglich sind. Experimentelle Befunde und die theoretischen Darstellungen des Kettenendabstandes [Gl. (4)+(7) und weitere in der Literatur] legen jedoch die Idee nahe, daß die **ungestörte Konformation jeder Polymerkette** in Lösung folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$\langle h^2 \rangle_0 = C_\infty \cdot N \cdot l_B^2 \qquad (8)$$

Das so genannte Charakteristische Verhältnis C_∞ ist in der Literatur tabelliert (z.B. Polymer-Handbook, Brandrup-Immergut) und beschreibt das Verhältnis der realen Ausdehnung der Polymerkette zu der theoretischen Ausdehnung der Zufallskette. Der Index $_\infty$ deutet dabei an, dass auch diese Beziehung (wie Gl.(4+7)) nur für sehr lange Ketten ($N \rightarrow \infty$) exakt gültig ist.

Tabelle 6: Beispiele für charakteristische Verhältnisse von Polymerketten.

Polymer	C_∞
Polyethylen	6,7
Polyethylenoxid	4
Polystryol (ataktisch)	10

Die Zahlenwerte für C_∞ liegen normalerweise zwischen 3 für sehr flexible Ketten bis zu 20 für steife Ketten. Tabelle 6 enthält einige Zahlenwerte für Polymerketten.

III.2.2.1.c Die Kuhn'sche Ersatzkette oder die Gaußkette

Die einfachste allgemeingültige Beschreibung einer Polymerkette in Lösung stellt die Kuhn'sche Ersatzkette, auch Gaußkette genannt, dar. W. Kuhn (1934), E. Guth und H. Mark (1935) etablierten die Idee, eine reale Polymerkette durch ein Zufallsknäul zu beschreiben. Zur Berücksichtigung der Steifheit des Polymerrückrats wird jetzt eine neue Länge, die Kuhnlänge, als Basiseinheit des Random Walk verwendet. Bei geeigneter Wahl der Kuhnlänge ist jetzt die freie Orientierbarkeit der einzelnen Zufallsschritte wieder gegeben.

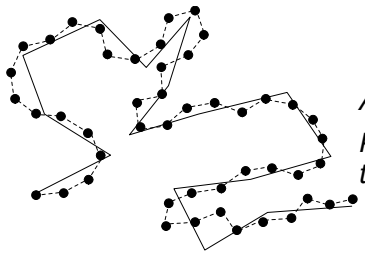


Abb. 19:

Polymerkette aus 48 Einheiten und die dazugehörige Ersatzkette aus 16 Kuhnlängen.

Analog zur Zufallskette erhält man für die Gaußkette oder Kuhn'sche Ersatzkette im ungestörten Zustand (Theta-Lösungsmittel) für ausreichend lange Polymerketten ($N \rightarrow \infty$):

$$\langle h^2 \rangle_0 = N_K \cdot l_K^2 \qquad (9)$$

$$R_{G,0}^2 = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle_0 = \frac{N_K \cdot l_K^2}{6} \qquad (10)$$

Verwendet man für die Kuhnlänge das charakteristischen Verhältnis ($l_K = l_B \cdot C_\infty$; $N_K = N/C_\infty$) und setzt dieses in Gl.(10) ein, so erhält man exakt Gl.(8). Diese beiden Beschreibungen des Kettenendabstandes sind demnach gleichwertig, die Gaußkette ist jedoch einfacher herzuleiten, wenn man keinen analytischen Ausdruck für die Kuhnlänge fordert.

Für die Größe eines Polymermoleküls in Lösung als Funktion des Molekulargewichtes erhält man also folgende Beziehungen (ML=Molare Masse des Polymers per Einheitslänge):

$$\langle h^2 \rangle_0 = K_{h,0} \cdot M = \frac{l_K}{M_L} \cdot M \qquad (11)$$

$$R_{G,0}^2 = K_{r,0} \cdot M = \frac{l_K}{6 \cdot M_L} \cdot M \qquad (12)$$

$K_{h,0,}$ das Verhältnis von $\langle h^2 \rangle_0 / M$, ist eine charakteristische Konstante für jedes Polymer.

III.2.2.2 Die reale Polymerkette in Lösung

Bei der idealen (ungestörten) Polymerkette wird das endliche Volumen der Polymersegmente und evtl. Lösungsmitteleffekte ignoriert. Reale Polymersegmente können nicht überlappen (Excluded-Volume Effekte), dies führt zu einer Aufweitung der Kette. Zusätzlich existieren (üblicherweise lösungsmittelabhängige) Abstoßungs- oder Anziehungskräfte zwischen den Polymersegmenten, verursacht z.B. durch van der Waals-Kräfte. Im Falle des θ-Lösungsmittels heben sich diese Anziehungskräfte gerade durch die Excluded-Volume Effekte auf, und die Polymerkette liegt in ihrer ungestörten Form vor. In guten Lösungsmitteln (A_2>0) liegt das Polymerknäul dagegen gequollen, in schlechten Lösungsmitteln (A_2<0) geschrumpft vor.

In der Literatur werden zwei Beschreibungen der Knäulaufweitung verwendet, einmal mit Hilfe des Excluded-Volume Koeffizienten ε, zum anderen mit dem Aufweitungsfaktor α.

III.2.2.2.a Excluded-Volume Koeffizient ε

Aus experimentellen Ergebnissen (Lichtstreuung und Viskosimetrie) war schon lange bekannt, dass sich in beliebigen Lösungsmitteln Gl.(12) folgendermaßen ändert:

$$R_{G,\epsilon}^2 = K_{r,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} \tag{13}$$

Ein Polymerknäul ist also bei gleicher Masse gegenüber der ungestörten Form (Gl.(12)) aufgeweitet, auch die charakteristische Konstante hängt jetzt von ε, also vom Lösungsmittel, ab. Der Excluded-Volume-Koeffizient ε ist nach experimentellen Ergebnissen [Schulz und Kirste, 1961] eine monotone Funktion von A_2: ε<0 für A_2<0; ε=0 bei A_2=0 (im θ-Lösungsmittel gilt Gl.(12)); ε>0 für A_2>0. Der Betrag von ε strebt gegen einen Grenzwert von 0.2 bei steigendem A_2, zumindest für lange Ketten. Für kurze Ketten gilt ε≈0 selbst in guten Lösungsmitteln, mit steigender Kettenlänge strebt ε dann schnell gegen den Grenzwert 0.2 [Kirste und Wild,1969].

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich qualitativ einfach verstehen: Die Aufweitung realer Polymerketten ist eine Funktion der Kettenlänge und des Lösungsmittels: Bei kurzen Ketten sehen sich die Kettensegmente gegenseitig kaum, daher kann die Wechselwirkung nicht zu einer Aufweitung führen, bei ausreichend langen Ketten bestimmt die Qualität des Lösungsmittels (A_2) den Grad der Aufweitung.

Inzwischen wurde zumindest der Grenzfall des guten Lösungsmittels auch quantitativ behandelt: Sowohl über Scalinggesetze (de Gennes, 1979) als auch mit Hilfe von Computersimulationen des self-avoiding random walk konnte bestätigt werden, daß ε gegen einen Grenzwert von ca 0.2 strebt (genaue Simulationen erhalten 0.186). Es gilt also für allgemein für Polymerketten in guten oder schlechten Lösungsmitteln für den Kettenendabstand:

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon = K_{h,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} \tag{14}$$

der Gyrationsradius berechnet sich für den allgemeinen Fall nach

$$R_{G,\epsilon}^2 = \frac{\langle h^2 \rangle_\epsilon}{(2+\epsilon)\cdot(3+\epsilon)} = K_{r,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} \tag{15}$$

Im θ-Lösungsmittel (A_2=0; ε=0) reduziert sich dieser Zusammenhang wieder auf Gl.(10). Ist man in einem guten Lösungsmittel, der Excluded-Volume-Koeffizient ist jedoch unbekannt, so ist die Annahme von ε=0.1 sinnvoll:

$$R_{G,\epsilon}^2 \approx \frac{\langle h^2 \rangle_\epsilon}{6.5} \qquad \text{wenn } \epsilon \text{ unbekannt}, \ (\text{Fehler} \leq 5\%)$$

III.2.2.2.b Expansionsfaktor α

Hier wird die reale Konformation einer Kette in Lösung einfach durch den Unterschied zur idealen Kette ausgedrückt, d.h. durch einen linearen Expansionsfaktor α:

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon = \alpha^2 \cdot \langle h^2 \rangle_0 \qquad \text{bzw.} \qquad \langle R^2_{G,\epsilon} \rangle = \alpha^2 \cdot \frac{6}{(2+\epsilon)\cdot(3+\epsilon)} \cdot \langle R^2_{G,0} \rangle \tag{16}$$

Lange war der Expansionsfaktor nur eine experimentelle Größe, die in Tabellenwerken verwendet wurde. Inzwischen existieren jedoch theoretische Ausdrücke für α:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C \cdot \psi \cdot \sqrt{M} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \tag{17}$$

C ist eine polymerspezifische Konstante, Ψ die Wechselwirkungsentropie und θ die Theta- oder Florytemperatur (Diese beiden Größen entstehen aus dem Flory'schen Wechselwirkungsparameter χ, wenn man in das Flory-Huggins-Modell enthalpische und entropische Wechselwirkungen einführt). Wichtig an Gl.(17) sind das qualitative und das asymptotische Verhalten von α: Für T= θ ist α=1, d.h. man erhält den ungestörten Zustand des Knäuls, für T<θ ist α<0, d.h. in schlechten Lösungsmitteln liegt das Knäul geschrumpft vor, für T> θ ist α>1, d.h. im guten Lösungsmittel wird die Polymerkette aufgeweitet.

Für sehr gute Lösungsmittel kann man die Abhängigkeit von α vom Molekulargewicht abschätzen: Hier wird α groß, dann gilt $\alpha^5 \gg \alpha^3$, und damit $\alpha \sim M^{0.1}$. Setzt man dies in Gl.(16) und berücksichtigt die Abhängigkeit von $\langle h^2 \rangle_0$ von M (Gl.(9,12)), dann erhält man:

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon \sim M^{1.2} \tag{18}$$

Dies entspricht genau der Abhängigkeit aus Gl.(14) mit dem Excluded-Volume-Koeffizienten, da der Grenzwert von ε≈0.2 für sehr gute Lösungsmittel ist. Beide Beschreibungen liefern also das gleiche asymptotische Verhalten für die Größe der Polymerkette.

In der Literatur existiert noch zusätzlich zu diesen beiden Beschreibungen die Pertubationstheorien (Zimm, Yamakawa), die versuchen, den Expansionsfaktor als Funktion von ε zuschreiben und so zu einer einheitlichen Beschreibung zu gelangen. Da diese Theorien komplex sind und noch in der Diskussion stehen, sollen diese Ansätze hier nicht diskutiert werden.

III.2.2.2.c Bestimmung der Kettenaufweitung aus der Viskosimetrie

In der Praxis ist die Viskosimetrie eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Polymeren in Lösung. Hierbei wird normalerweise die Grenzviskosität [η] bestimmt, die dem hydrodynamischen Volumen der Polymerkette pro Molgewicht entspricht und daher natürlich ebenfalls vom Lösungsmittel abhängt.

c.1 Monodisperse Polymerketten in Lösung

Flory und Fox schlugen bereits vor langer Zeit vor (1951), die Grenzviskosität im Theta-Lösungsmittel zu dem Volumen des Polymers und zu seiner molaren Masse in Beziehung zu setzen. Nimmt man als Maß für das Volumen des Polymers einfach den mittleren Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ so erhält man die sogenannte Flory-Fox-Gleichung:

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta \frac{\langle h^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \tag{19}$$

mit der Viskositätskonstante Φ, die als universelle Konstante für das jeweilige Polymer gilt. Der Kettenendabstand im Thetazustand $\langle h^2 \rangle_0$ ist proportional M [s.Gl.(9)+(12)]. Hiermit ergibt sich in der Viskosimetrie für den Fall des θ-Lösungsmittels die Abhängigkeit von $M^{0.5}$:

$$[\eta]_\theta = K_\theta \cdot M^{0.5} \quad ; \quad K_\theta = \Phi_\theta \cdot \left(\frac{\langle h^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \tag{20}$$

Im Theta-Lösungsmittel ist K_θ unabhängig von der Masse. Für nicht-ideale Lösungsmittel wird analog zur Gl.(16) ein „viskosimetrischer Expansionsfaktor“ α_η definiert:

$$[\eta] = \alpha_\eta^3 \cdot [\eta]_\theta \tag{21}$$

Mit dem Expansionsfaktor α des Kettenendabstandes $<h^2>$ [Gl.(16)] ergibt sich aus Gl.(19):

$$[\eta] = \Phi_\theta \cdot \frac{\alpha_\eta^3}{\alpha^3} \cdot \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \tag{22}$$

Es ergibt sich aus experimentellen Ergebnissen, dass entgegen der Annahme von Flory $\alpha_\eta \neq \alpha$ ist ($\alpha_\eta^3 = \alpha^{2.43}$). Die gesamte Abhängigkeit der Grenzviskosität von der Molmasse setzt sich aus der Massenabhängigkeit des Kettenendabstandes und der von $(\alpha_\eta^3/\alpha^3) \approx \alpha^{-0.57}$ zusammen. In der Literatur existieren einige Theorien, die sich mit diesem Problem befassen. Wir wollen uns jedoch auf die Näherung im folgenden Kapitel beschränken.

c.2 Reale Polymerketten in Lösung

Sämtliche bis jetzt berechnete Gleichungen gelten streng für monodisperse Polymere, d.h. Polymere mit identischer Kettenlänge. Jedoch läßt sich für die Grenzviskosität eine Gleichung (Mark-Houwink-Sakurada, s. III.5.2 Viskosimetrie) mit einfacher Form angeben:

$$[\eta] = K \cdot M^{a_\eta} \tag{23}$$

Die Konstanten in dieser Gleichung sind Lösungsmittel und Molekulargewichtsabhängig. Diese Konstanten sind in Literatur [z.B. Brandrup-Immergut, Handbook of Polymers] ausführlich tabelliert, so dass die Viskosität eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht. Die Viskosimetrie bietet jedoch darüber hinaus auch die Möglichkeit, die hydrodynamische Größe und den Gyrationsradius der Moleküle in Lösung zu bestimmen.

Für polydisperse Systeme hängen K und a_η dann sowohl von der Breite als auch von der Form der Verteilung ab. Molgewichtsbestimmungen mittels der Viskosimetrie sind also nur dann genau, wenn das untersuchte System in Breite und Form der Verteilung mit dem System aus der Literatur übereinstimmt, an dem die Konstanten K und a_η bestimmt wurden.

Da die Genauigkeit der Viskosimetrie für polydisperse Systeme also eingeschränkt ist und zudem die Abhängigkeit von (α_η^3/α^3) von der Molmasse gering ist [für sehr gute Lösungsmittel gilt $\alpha \sim M^{0.1}$, d.h. $(\alpha_\eta^3/\alpha^3) \sim M^{-0.057}$], genügt es für Berechnungen des Polymervolumens oder der Molgewichte, die Massenabhängigkeit von (α_η^3/α^3) zu vernachlässigen und nur die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit von Φ zu betrachten:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot (\alpha_\eta/\alpha)^3 \approx \Phi_0 \cdot \left(1 - 2.63 \cdot \epsilon + 2.86 \cdot \epsilon^2 \right) \tag{24}$$

mit ε, dem Excluded-Volume-Koeffizient. Φ_0 wurde ursprünglich als universelle Konstante angesehen. Inzwischen ist jedoch bekannt, dass sie vom Polymeren und dem Lösungsmittel abhängt. Sie liegt meist in der Größenordnung von $2.8 \cdot 10^{23}$ für [η] in cm³/g.

Hiermit erhält man für nicht ideale Lösungsmittel einen einfachen Zusammenhang analog zur Gl.(19) für den Theta-Zustand:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \tag{25}$$

Die Massenabhängigkeit der Grenzviskosität hängt in dieser Näherung nur von Massenabhängigkeit von <h²> [~$M^{1+\varepsilon}$, siehe Gl.(14)] ab, somit ergibt sich:

$$[\eta] = K \cdot M^{a_\eta} \qquad a_\eta = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \epsilon \tag{26}$$

c.3 Bestimmung des Gyrationsradius :

Man kann aus diesem Zusammenhang für tabellierte Werten von K und a_η den Expansionskoeffizienten ε näherungsweise bestimmen. Dessen Kenntnis ermöglicht die Berechnung der Viskositätskonstante Φ nach Gl.(24). Hat man die Grenzviskosität bestimmt, so kann man hiermit nach Gl.(25) den mittleren Kettenendabstand <h²> bestimmen und aus diesem mittels Gl.(15) den Gyrationsradius der Polymerkette in diesem Lösungsmittel.

Korrekt ist diese Berechnung für monodisperse Proben. Bei polydispersen Proben ist der gesuchte Kettenabstand <h> nicht einfach gleich $(\langle h^2\rangle^{3/2})^{1/3}$, sondern der Wert hängt auch noch von der Form und Breite der Verteilung ab. Hierfür gibt es sogenannte „polymolecularity correction factors“ [siehe z.B. Handbook of Polymers, Brandrup-Immergut]. In den Berechnungen innerhalb des Praktikums können jedoch die einfachen Umrechnungen verwendet werden.

c.4 Bestimmung des hydrodynamischen Radius:

Die Viskosimetrie erlaubt auch die Bestimmung eines hydrodynamisch wirksamen Radius R_H nach dem sogenannten äquivalenten Kugelmodell, d.h. man ersetzt das Makromolekül durch eine hydrodynamisch äquivalente Kugel und berechnet deren Radius aus der für Kugeln bekannten Beziehung zwischen der Kugelgröße und der Grenzviskositätszahl [s. Kapitel III.5.2 Viskosimetrie].

III.2.2.3 Verteilungsfunktion der Kettenendabstände

Polymere liegen in Lösung immer als statistische Systeme vor. Neben den Mittelwerten für die Ausdehnung der Kette (Kettenendabstand und Gyrationsradius) ist natürlich auch noch die Verteilung der Konformationen selbst von Interesse.

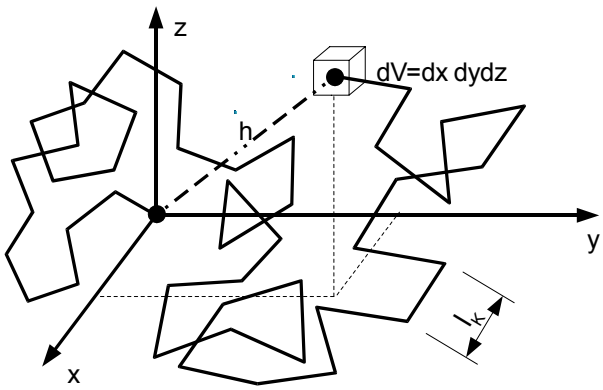


Abb.20
Schematisiertes Kettenmolekül. Es verbindet den Koordinatenursprung mit dem Volumenelement dV
Direkter Abstand $h = (x^2 + y^2 + z^2)^{0,5}$,
Länge des gestreckten Moleküls: $N \times l_K$,

Aus der Irrflugstatistik der sich frei orientierenden Kette ergibt sich, dass die Kettenendabstände im Idealfall nach einer Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsfunktion verteilt sind. Daher hat die Gaußkette oder Kuhn`sche Ersatzkette auch ihren Namen (Exakt müssen nicht nur die Kettenendabstände, sondern auch die Abstände zwischen zwei beliebigen Verknüpfungspunkten gaußverteilt sein, damit man von einer Gaußkette spricht). Legt man also den Ursprung des Ko-

ordinatensystems auf ein Kettenende [siehe Abb.20], so lässt sich die Wahrscheinlichkeit, das andere Kettenende im Volumenelement dV = dx × dy × dz zu finden, durch folgende Funktion berechnen:

$$W(x,y,z)dV = [3/(2p\langle h^2\rangle)]^{3/2}\exp[-3h^2/(2\langle h^2\rangle)]dV \qquad (27)$$

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{und} \quad \langle h^2\rangle = N\, l_K^2$$

Der Verlauf der dreidimensionalen Dichtefunktion W(x,y,z) für eine frei bewegliche Kette mit N = 10^4 ist in der folgenden Abbildung 21 graphisch dargestellt:

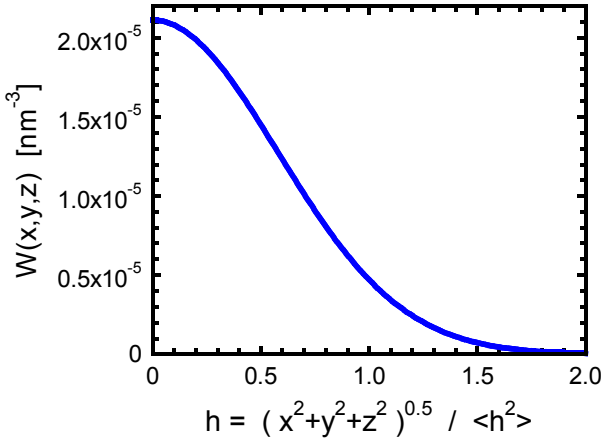


Abb.21

Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Kettenendabstandes für eine Polymerkette mit 10^4 frei orientierbaren Segmenten (Kuhnkette, Zufallskette).

Für die wirkliche Häufigkeit der Kettenendabstände muß man die Wahrscheinlichkeitsdichte noch mit dem Volumen multiplizieren (*4πr²). Hieraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Kettenendabstand W(r), auch radiale Verteilungsfunktion genannt :

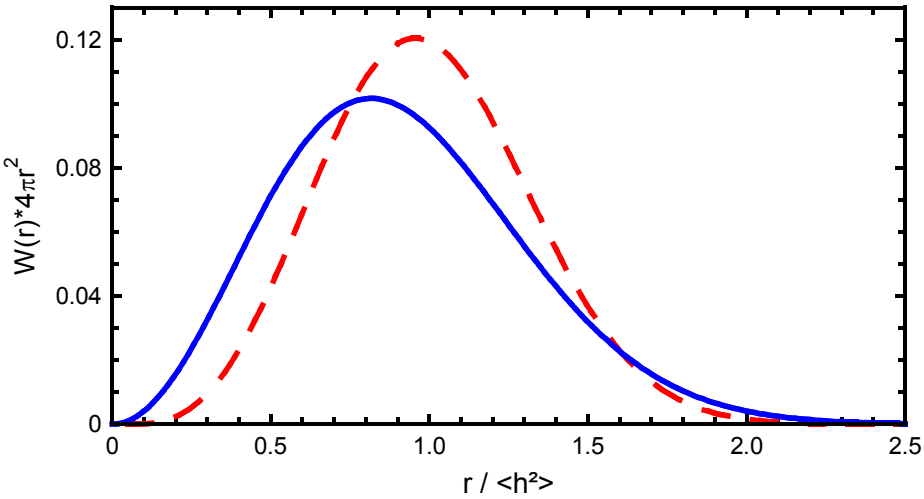


Abb.22: Radiale Verteilungsfunktion der Kettenendabstände einer Gaußkette (——) und einer realen Kette in Lösung (----) mit Excluded-Volume-Koeffizient ε=0.2

Abbildung 22 enthält neben der Verteilungsfunktion einer Gaußkette (ideale oder ungestörte Polymerkonfiguration) auch die einer realen Kette in Lösung. Auf die Berechnung dieser Funktion soll hier nicht eingegangen werden. Auch die qualitativen Unterschiede sind jedoch interessant und trotz der Normierung identischen mittleren Kettenabstand gut zu sehen: Die Verteilung der Abstände der realen Kette ist enger als die der idealen Kette, und es fehlen vor allem die kleinen Kettenendabstände, d.h. durch die Aufweitung der Kette werden die kleinen Abstände, also das komplette Zurückfalten der Kette in den Mittelpunkt, unterdrückt.

III.3 Thermische Eigenschaften von Polymeren

Einer der wichtigsten Aspekte der Eigenschaften von Polymeren ist deren thermisches Verhalten. Die Kenntnis des thermischen Verhaltens ist von großer Bedeutung für die Auswahl geeigneter Verarbeitungsprozesse sowie auch für die Gebrauchseigenschaften und damit für die Wahl eines Polymeren zur Herstellung eines bestimmten Bauteils.

Die temperaturabhängigen Eigenschaften von Polymeren können im allgemeinen durch zwei Umwandlungspunkte charakterisiert werden: Den Schmelzpunkt und die Glasumwandlung. Obwohl auch viele niedermolekulare Stoffe eine Glasumwandlung aufweisen, ist dieses Phänomen besonders typisch und wichtig für Polymere.

III.3.1 Amorphe Polymere

Amorphe Polymere liegen entweder als Schmelze oder als glasartig erstarrter Festkörper vor. Es existiert hier nur ein typischer temperaturabhängiger Umwandlungspunkt, die Glastemperatur. Unterhalb von T_G ist das Polymer glasig erstarrt, oberhalb von T_G im Zustand einer Schmelze. Wegen des hohen Molekulargewichts und evtl. vorhandener Kettenverschlaufungen ist die Viskosität einer Polymerschmelze höher als die einer einer niedermolekularen Schmelze.

Auch vernetzte Kautschukmaterialien können von dem Zustand der erstarrten Schmelze in den der beweglichen Schmelze übergehen. Die Gebrauchseigenschaften eines Polymers hängen stark von der Glastemperatur ab. Oberhalb der Glastemperatur können amorphe, unvernetzte Polymere (Thermoplaste) nicht verwendet werden. Die typische Gebrauchstemperatur dieser Materialien liegt unterhalb der Glastemperatur. Polystyrol (z.B. Joghurtbecher, geschäumte Kaffeebecher) ist bei seiner Gebrauchstemperatur starr und leicht spröde, oberhalb von T_G = 100°C wird es dagegen immer weicher und beginnt bei Belastung zu zerfließen, da seine elastischen Eigenschaften nur durch Verschlaufungen bedingt sind und keine weitere Vernetzung vorliegt. Naturkautschuk (cis-Polyisopren, T_G = - 72 °C) liegt dagegen aufgrund seiner Vernetzung durch Schwefelbrücken selbst bei Raumtemperatur noch als Festkörper vor. Da die Vernetzung nur gering ist, zeigt er typische elastomere Eigenschaften (s.a. III.6 Kautschukelastizität). In der Nähe der Glastemperatur verliert er seine elastischen Eigenschaften, unterhalb der Glastemperatur erstarrt er völlig und weist ähnliche Eigenschaften wie unvernetzte Polymere auf.

Auf molekularer Ebene ist der Glasumwandlungspunkt dadurch charakterisiert, dass die Kettensegmente beweglich werden und Translationsbewegungen ausführen können. Bei tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt können die Atome einer Polymerkette nur kleine Schwingungen um feste Positionen ausführen. Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Amplitude dieser Schwingungen und deren kooperative Wirkung auf die Nachbaratome zu, bis bei einer ganz bestimmten Temperatur, der Glastemperatur T_G, Segmentbeweglichkeit möglich wird. Oberhalb T_G können Kettensegmente Rotationen, Translationen und Diffusionsvorgänge ausführen, und wenn die Temperatur genügend hoch liegt, verhält sich ein amorphes Polymer wie eine hochviskose Flüssigkeit.

III.3.2 Kristalline Polymere

Polymere können bei geeigneten Eigenschaften der Hauptkette (z.B. keine voluminösen Seitengruppen wie bei ataktischen Polystyrol) und geeigneten Verarbeitungsbedingungen auch teilkristalline Bereiche aufweisen. Typische Vertreter sind hier die Standardpolymere Polyethylen und Polypropylen.

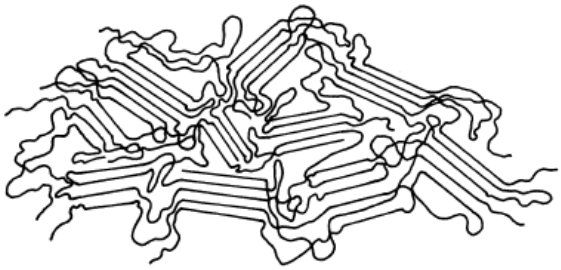


Abb. 23 Zweiphasenmodell eines teilkristallinen Polymers.

Makroskopische Einkristalle von Polymere sind nur für wenige Polymere mit sehr speziellen Methoden (Polymerisation im Kristall aus Monomeren) realisierbar, in normalen Polymeren liegt dagegen immer eine Mischung von kristallinen und amorphen Bereichen vor. Da die kristallinen Bereiche enger gepackt sind, ist die Dichte teilkristalliner Materialien höher als die vergleichbarer amorpher Substanzen und steigt mit wachsendem Kristallinitätsgrad an.

Auch bei diesen Polymeren spielt die Glastemperatur selbstverständlich eine Rolle. Unterhalb der Glastemperatur unterscheiden sich die Eigenschaften kaum von denen rein amorpher Polymere, höchstens durch die höhere Dichte und eine etwas geringere Sprödigkeit. Oberhalb der Glastemperatur werden die amorphen Bereiche flexibel, während die kristallinen Bereiche weiterhin starr sind. Da diese Bereiche viele verschiedene Polymerketten enthalten und eine Polymerkette selbst Bestandteil verschiedener kristalliner Bereiche ist, stellen diese kristallinen Bereiche eine physikalische Vernetzung dar. So kann man flexible und belastbare Materialen erzielen, bei geringen Kristallinitätsgrad sogar elastische oder zumindest dehnbare Materialien. Als typische Beispiele könnte man hier Frischhaltefolie und Einkaufstüten nennen.

Die Schmelzumwandlung eines Polymeren ist thermodynamisch eine Umwandlung 1. Ordnung: die sprunghafte Änderung der Wärmekapazität, des Volumens, der Dichte oder des Brechungsindex, Doppelbrechung, Durchsichtigkeit und das Auftreten von Schmelzwärme können zur Bestimmung von T_m herangezogen werden. Da Polymere aber keine reinen Substanzen sind und Polymerkristalle typischerweise auch nicht groß genug und ausreichend perfekt sind, um den kristallinen Gleichgewichtszustand angenähert zu erreichen, erfolgt das Schmelzen und Kristallisieren im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen über ein breites Temperaturintervall. Große und perfekte Kristallite schmelzen bei höherer Temperatur. Da Güte und Größe der Kristallite durch die Art der Kristallisation beeinflusst werden, hängt T_m von der thermischen Vorgeschichte der Proben ab. In einigen Fällen ist es möglich, Proben durch Abschrecken in den amorphen Zustand zu überführen. Wegen des breiten Schmelzbereichs gibt man als T_m meistens den Punkt an, bei dem die am höchsten schmelzenden Kristallite verschwinden.

Zur Bestimmung der thermischen Übergänge, vor allem der Glasumwandlung und des Schmelzpunkts, eignen sich Messungen der spezifischen Wärme, des spezifischen Volumens oder der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur. Weitere Möglichkeiten ergeben sich über die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex oder der dielektrischen Konstante, über IR- oder NMR-Messungen. Als eine Standardmethode gilt hier wohl die Wärmeflußkalorimetrie (s. Versuch V.10 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)).

III.4 Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Kunststoffe sind normalerweise makromolekulare Werkstoffe, die vollsynthetisch aus niedermolekularen Verbindungen hergestellt werden. Zwischen den einzelnen Makromolekülen gibt es physikalische Wechselwirkungen, die typische Eigenschaften wie Festigkeit, Härte oder Erweichungsverhalten bestimmen. Je nach dem Ordnungsgrad der Makromoleküle im festen Zustand kann man zwischen teilkristallinen und amorphen Kunststoffen unterscheiden. Dementsprechend lassen sich Kunststoffe in der Regel durch Erwärmen erweichen und in vielen Fällen auch schmelzen.

Je nach ihrem Verhalten in der Wärme lassen sich Kunststoffe in Thermoplaste und Duroplaste (auch Duromere) einteilen (s.a. I.1 Eigenschaften polymerer Materialien ,III.3Thermische Eigenschaften von Polymeren). Thermoplaste werden in der Wärme fließfähig und erstarren beim Abkühlen wieder. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind die Duromeren nach Verarbeitung vernetzt und weder schmelzbar noch löslich. Eine weitere Gruppe von polymeren Werkstoffen stellen die Elastomeren dar. Sie bestehen aus - meist relativ schwach - vernetzten Makromolekülen. Dies ermöglicht den Elastomeren das typische kautschukelastische Verhalten, bei dem bei geringen Spannungen Dehnungen bis zu 600% erreichbar sind. Die Vernetzungen sind auch dafür verantwortlich, daß Elastomere beim Erhitzen bis kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht schmelzbar sind, wodurch sie sich von manchen ebenfalls elastischen Thermoplasten (z.B. Weich-PVC) unterscheiden.

Die Bestimmung der mechanischen Kenngrößen eines Polymeren dient letztlich dazu, dessen Brauchbarkeit und die Einsatzmöglichkeiten als Werkstoff festzustellen. Die Messungen haben zumeist anwendungstechnischen Charakter, einige Untersuchungen erlauben jedoch auch deutliche Rückschlüsse auf Struktur und Aggregatzustand des untersuchten polymeren Stoffes.

In diesem Kapitel wird auf das Verhalten von Polymeren bei nicht-oszillatorischer mechanischer Beanspruchung eingegangen. Beispiele hierfür sind Bestimmung der Härte, der Schlag- oder Kerbschlagzähigkeit und die Durchführung von Zug-Dehnungs-Versuchen, die hier im folgenden kurz vorgestellt werden soll. Für ausführlichere Darstellungen sei auf die Literatur verwiesen, z.B.

1) D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, Praktikum der Makromolekularen Stoffe, Weinheim 1999
2) R. P. Brown, Taschenbuch der Kunststoff-Prüftechnik, Hanser, München 1984
3) E. Macherauch, Praktikum in Werkstoffkunde, Braunschweig 1987

III.4.1 Zug-Dehnungs-Messungen

Beim Zugversuch wirkt auf den Probenkörper der Ausgangslänge L_0 eine Zugkraft ein, die ihn mehr oder weniger stark der Länge nach dehnt, wobei eine Kontraktion des Querschnittes erfolgt. Registriert wird die totale aktuelle Länge L_t oder die totale Längenänderung $\Delta L_t = L - L_0$ sowie die erforderliche Kraft F, im allgemeinen bis zum Bruch der Probe.

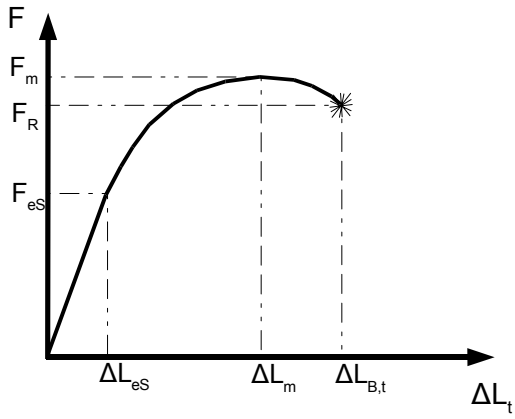


Abb. 24: Kraft-Totalverlängerungsschaubild: Linearer Zusammenhang bis zur Streckgrenzenkraft F_{eS}. Bei weiterer Dehnung erreicht man die Maximalzugkraft F_m, danach tritt unter Kraftabfall auf F_R (Reißkraft) eine weitere Probenverlängerung auf, wonach die Probe bricht.

Um eine Unabhängigkeit von den Abmessungen der Proben zu erreichen, verwendet man sogenannte bezogene oder normalisierte Größen. Tabelle 7 führt die typischen Größen auf:

Tabelle 7: Normalisierte Größen bei Zugversuchen

Größe	Symbol	Zusammenhang
Probenausgangsquerschnitt	A_0	
Probenausgangslänge	L_0	
totale Probenlänge	L_t	
jeweiliger Probenquerschnitt	A	
Nennspannung	σ_N	= F / A_0
effektive Spannung	σ	= F / A
totale Dehnung	ε_t	= $(L_t - L_0) / L_0$
Dehnungsverhältnis	λ	= L_t / L_0

Mit einer Auftragung im Nennspannungsdiagramm (σ_N gegen ε_t) kann man dann folgende mechanische Kenngrößen bestimmen:

Tabelle 8: Mechanische Kenngrößen von Polymeren aus einen Zugversuch

Kenngröße	Symbol	Einheit	Bedeutung
Elastizitätsmodul	E	N/mm^2	Widerstand des Materials gegen elastische Verformung
Streckgrenze	σ_{eS}	N/mm^2	= F_{eS}/A_0, Werkstoffwiderstand gegen einsetzende plastische Verformung
Zugfestigkeit	σ_M	N/mm^2	= F_m/A_0, Werkstoffwiderstand gegen beginnende Brucheinschnürung
Reißfestigkeit	σ_R	N/mm^2	= F_R/A_B, A_B Probenquerschnitt bei Bruch
Zugdehnung	ε_m	%	
Reißdehnung	ε_R	%	

III.4.1.1 Zug-Dehnungs-Diagramm-Typen bei Polymeren

Die Form des erhaltenen Nennspannungsdiagramm erlaubt es, zwischen steifen (energieelastischen), plastisch verformbaren (viskoelastischen) und gummiartigen (entropieelastischen) Polymeren zu unterscheiden. In Abbildung 25 sind die wichtigsten Typen möglicher Nennspannungskurven dargestellt:

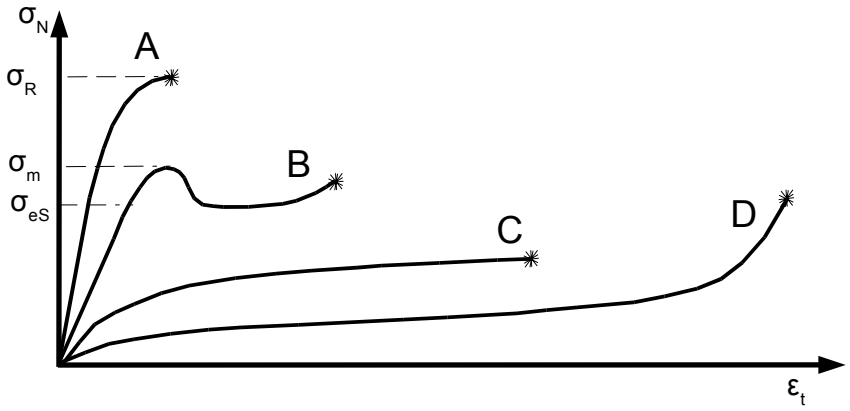


Abb. 25: Zug-Dehnungsdiagramm der wichtigsten vier Typen von Polymeren. Erläuterung zu den Typen A,B,C,D siehe Text.

Typ A: Die Messkurven dieser Stoffe verlaufen sehr steil und fast geradlinig und biegen beim Bruch nicht wesentlich ab. Diese Stoffe zeigen also – ähnlich wie die Metalle – selbst bei relativ hohen Zugkräften nur eine kleine Deformation. Zu ihnen zählen alle Duromere und hochfeste Fasern, aber auch einige harte Thermoplaste wie Polystyrol und Polymethylmethacrylat und sogar Elastomere, wenn $T << T_G$, der Glastemperatur gilt.

Typ B: zu Beginn verhalten sich diese Materialien ganz ähnlich wie der Typ A, d.h. die Verformung bei steigender Kraft ist nur gering. Ab einem bestimmten Punkt bleibt die Spannung aber konstant oder nimmt sogar ab; das Material beginnt zu fließen. Den Punkt, an welchem das Fließen beginnt, nennt man die (obere) Fließgrenze. Wenn sämtliche Makromoleküle durch den Fließvorgang neu orientiert wurden, hört das Fließen auf, und die Zugspannung steigt wieder an, bis schließlich ein Bruch erfolgt. Zu dieser Gruppe zählen viele Thermoplaste wie z.B. Polyolefine, Polyamide und Poly(ethylenterephtalat). Die Glastemperatur dieser Polymere ist etwas höher als die Gebrauchstemperatur ($T < T_G$) oder ungefähr vergleichbar ($T \approx T_G$).

Typ C: Diese Gruppe zeigt schon bei kleinen Zugkräften große Verformungen. Dies ist nur möglich, wenn $T > T_G$ und die Polymere amorphe Bereiche aufweisen, die sich nur durch Umorientierung der gut beweglichen Polymerketten dehnen lassen. Zu dieser Gruppe gehören Thermoplaste und amorphe Polymere bei Gebrauchstemperaturen größer der Glastemperatur. Ein Beispiel ist z.B. low-density Polyethylen (LDPE), das bei Raumtemperatur ein derartiges Verhalten aufweist.

Typ D: Bei dieser Gruppe erfordert die Verformung noch geringeren Kraftaufwand als bei Typ C. Bei sehr großen Dehnungen (häufig einige 100%) tritt jedoch wieder eine Versteifung des Materials ein. Diese Gruppe stellt den Spezialfall der Elastomere da. Hierbei handelt es sich um Polymernetzwerke mit geringer Vernetzungsdichte und niedriger Glastemperatur, so dass die einzelnen Ketten leicht verformbar sind. Durch die Vernetzungspunkte können sich die Ketten jedoch nicht gegeneinander verschieben, so dass nach der Streckung durch Umorientierung der Widerstand wieder ansteigt.

Während Typ A und B auch bei anorganischen Werkstoffen und Metallen auftreten. Der zu überwindende Widerstand entsteht durch Bindungen der Ketten untereinander (Van-der Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder bei Fasern direkte kovalente Bindungen). Man spricht hier auch von Energieelastizität, da bei der Dehnung die innere Energie des Systems verändert wird. Bei Typ C und vor allem bei Typ D liegt der Fall völlig anders: Hier wird bei der Dehnung die an sich frei beweglichen Ketten nur in eine neue, gestrecktere Konfiguration gebracht, hier ändert sich die Entropie und nicht die innere Energie. Dieses Verhalten tritt nur bei polymeren Werkstoffen auf und wird daher in einem gesonderten Kapitel (III.6 Kautschukelastizität) und in einem Versuch (V.7 Kautschukelastizität) ausführlich behandelt.

III.4.1.2 Elastizitätsmodul

Eine sehr wichtige Größe ist das Elastizitätsmodul E, das den Werkstoffwiderstand gegen elastische Verformung darstellt und damit zusammen mit der Streckgrenze σ_{eS} den Bereich der zerstörungsfreien Materialnutzbarkeit beschreibt.

Im elastischen Bereich gilt das Hook'sche Gesetz: $\sigma_N = E \cdot \varepsilon$

Demnach ist das Elastizitätsmodul die Steigung der Nennspannungskurve im elastischen Verformungsbereich unterhalb der Streckgrenze. Bei Nennspanunngskurven ohne sichtbaren linearen Bereich (Typ D, manchmal Typ C) definiert man ein Anfangselastizitätsmodul E_0 durch die Steigung der Tangente im Nullpunkt der Nennspannungskurve.

Die Elastomere sind auch hier wieder ein Spezialfall. Zum einen ist das Elastizitätsmodul extrem klein, außerdem ist lineare Bereich ist so klein, dass die Bestimmung der Anfangstangente kaum möglich ist. Hier hilft (s.a. III.6.3.3 Statistische Thermodynamik idealer Netzwerke) das so genannte

Neo-Hooksche Gesetz: $\sigma_N = \frac{E}{3} \cdot (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$ für Elastomere (λ= Dehnung).

Mit diesem kann der Anfangsbereich (1<λ <1.1) der Nennspannungskurve eines Elastomeren beschrieben werden und so das Elastizitätsmodul ermittelt werden. (s.a. V.7 Kautschukelastizität) Typische Werte für die Elastizität sind in Tabelle 9 angegeben:

Tabelle 9: Elastizitätsmodul typischer Materialien in GPa (=kN/mm²):

Material	E-Modul	Material	E-Modul
Diamant	1000	Kohlefaserverstärkte Kunststoffe	120
Eisen	200	Kevlar (Aramid-Fasern)	60 - 130
Kohlefaser	190	Polystyrol	3 - 3,4
Spinnenfaden	60	Polycarbonat	2,3
Beton	27	Plexiglas (PMMA)	2,38
Bambus	20		
Oberschenkelknochen	17		
Haar	10		

III.4.2 Temperaturabhängigkeit mechanischer Kenngrößen

Selbstverständlich können Ergebnisse aus mechanischen Messungen an Polymeren nur miteinander verglichen werden, wenn sie bei der gleichen Temperatur erhalten wurden, denn die Stoffeigenschaften ändern sich durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung wesentlich. Eine bedeutende Rolle spielt hierbei auch die Struktur der polymeren Stoffe, d.h. handelt es sich um eng vernetzte Duroplaste oder um Thermoplaste verschieden hoher Kristallinität.

Als Beispiel ist in Abbildung 26 die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmodules von Thermoplasten als Funktion des Kristallinitätsgrades qualitativ dargestellt (das 100% kristalline Polymere ist nur zum Vergleich eingezeichnet und existiert in der Realität natürlich nicht).

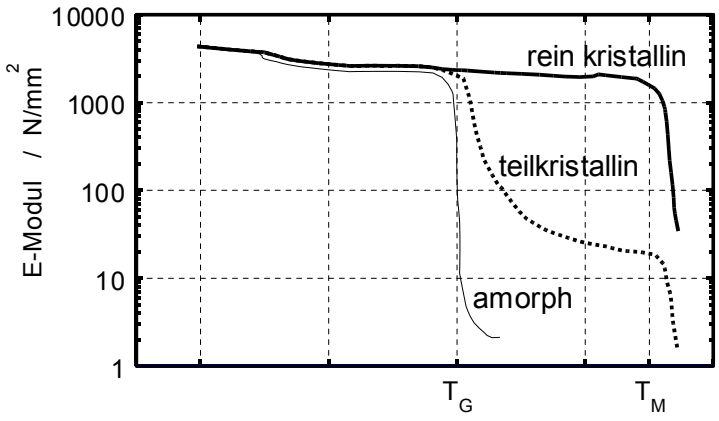


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls typischer Thermoplaste. T_G=Glastemperatur; T_M=Schmelztemperatur der Kristallite.

III.5 Methoden zur Charakterisierung von Polymeren

Eine der wichtigsten Aufgaben bei der Charakterisierung von Polymeren ist die Bestimmung des Molekulargewichts, die mit allen hier beschriebenen Methoden durchgeführt werden kann. Je nach Methode erhält man darüberhinaus zusätzliche Informationen wie z.B. die Polydispersität und die Molekulargewichtsverteilung (Gelpermatationschromatographie) oder über die Größe und Gestalt der Polymere in der Lösung (Lichtstreuung).

Generell lassen sich die verschiedenen Methoden in drei Klassen einteilen:

1. **Absolutmethoden**
   Informationen, z.B. die Molmasse, können alleine aus der Einwaage und einer Meßgröße berechnet werden.
   Methoden: Membranosmometrie, Lichtstreuung, Sedimentationsgleichgewicht,kombinierte Sedimentation/Diffusion;
2. **Äquivalentmethoden**
   Zur Berechnung von M sind außer der Einwaage und den Meßdaten Kenntnisse über die chemische Natur und die Anzahl analytisch bestimmbarer Gruppen im Molekül notwendig.
   Methoden: Endgruppenmethoden
3. **Relativmethoden**
   Beziehung zwischen M und der Meßgröße ist theoretisch nicht ableitbar; Molmassenbestimmung ist nur nach Eichung mit Absolutmethoden möglich.
   Methoden: Viskosimetrie, GPC, Dampfdruckosmometrie.

Die für die jeweilige Untersuchung geeignete Methode sollte nach folgenden Kriterien ausgewählt werden:

- Nach der gewünschten Information: Ist nur die Molmasse von Interesse oder werden weitere Informationen gewünscht? Absolutmethoden liefern zusätzliche Information über Größe und Gestalt der Polymermoleküle sowie über die thermodynamischen Eigenschaften ihrer Lösungen.
- Nach dem gewünschten Mittelwert M_n, M_w oder M_η;
- Nach dem erfassbaren Bereich der Molmasse: Bis $M \approx 10^4$ g/Mol z.B. Membranosmose, ab $M \approx 10^4$ g/Mol Lichtstreuung, Sedimentation.
- Nach der verfügbaren Substanzmenge, der erforderlichen Reinheit, Zeitaufwand.

III.5.1 Endgruppenmethode

Die Methode aus der Gruppe der Äquivalentmethoden ist anwendbar auf Polymere mit bekannter Anzahl N_e quantitativ leicht bestimmbarer Endgruppen oder -Atomen wie -COOH, $-NH_2$, -OH, J, radioaktive Isotope u.a. pro Molekül und nicht zu hoher Molmasse ($M_n \leq 5 \times 10^4$ g/Mol). Nach der einfachen Beziehung zwischen Masse m, Molzahl n und Anzahl N_e der bestimmten Endgruppen pro Molekül gilt für die mittlere Molmasse nach der Endgruppenmethode:

$$(M_n)_{Endgr.} = \frac{N_e m_P}{n}$$

wobei n die Anzahl Mole an Endgruppen (bzw. -atome) in m_P -Gramm des Polymers bedeutet. Bei Polyestern oder Polyamiden können die -COOH - Endgruppen der Moleküle mit alkoholischer KOH titriert werden.

Für M_N gilt dann:

$$(M_n)_{Endgr.} = \frac{N_e m_P}{(V - V_B) C_{KOH} f^*}$$

m_P = Eingewogene Masse an Polymer [g]
V = Verbrauch an alkoholischer KOH in l
V_B = Blindwert (Verbrauch des gleichen Lösungsmittelvolumens) in l
C_{KOH} = Konzentration der alkoholischen KOH in Mol/l
f* = Titer ("Faktor") der alkoholischen KOH

Die Endgruppenmethode führt zum Zahlenmittel M_N, da die Moleküle über ihre Endgruppen "gezählt" werden, und man annimmt, dass kleine wie große Moleküle die gleiche Anzahl (N_e) von Endgruppen haben.

Durch Kombination von Osmose ($\rightarrow M_N$) mit Endgruppenbestimmung ($\rightarrow N_e$) kann man in geeigneten Fällen den Verzweigungsgrad der Moleküle oder bei Verwendung eines entsprechend substituierten Radikalstarters die Kopplungskonstante k bei einer radikalischen Polymerisation bestimmen.

III.5.2 Viskosimetrie

Die Viskosimetrie stellt eine Relativmethode dar und gehört bei verdünnten Polymerlösungen heute ebenso wie die Lichtstreuung, die Osmose und die Gelpermeationschromatographie zu den wichtigsten Routinemethoden zur Charakterisierung löslicher Polymere.

Die von H. Staudinger eingeführte Methode beruht darauf, dass große Polymermoleküle die Viskosität eines niedermolekularen Lösungsmittels, in welchem sie gelöst sind, schon bei relativ kleinen Massenkonzentrationen ($c_2 = m_2 / v_L$; v_L = Volumen der Lösung) beträchtlich erhöhen.

Diese Viskositätserhöhung läßt sich darauf zurückführen, dass der durch erzwungenen Platzwechsel der Moleküle im Geschwindigkeitsgradienten und Energiedissipation verursachte Fließwiderstand des Lösungsmittels (LM) in Anwesenheit großer Teilchen durch eine noch stärkere „Verzahnung“ parallel strömender Flüssigkeitsschichten zusätzlich erhöht wird („Bremsklotz - Wirkung“).

Das Ausmaß der Viskositätserhöhung ist von der Konzentration der Polymermoleküle, ihrer Molmasse, Größe, Gestalt, der Solvatationskraft des LM, der Temperatur, bei länglichen Teilchenformen zusätzlich noch von der Schergeschwindigkeit D_v abhängig.

Nach der Einstein - Simha - Gleichung ist die makroskopische d.h. messbare Viskosität η einer verdünnten Suspension kompakter, kugelförmiger Kolloid-Teilchen von der Viskosität des LM η_{LM} und vom Volumenbruch Φ der suspendierten Teilchen abhängig:

$$\eta = \eta_{LM} \; (1 + 2{,}5 \, \Phi)$$

Die Einstein - Simha - Gleichung ist auch auf verdünnte Lösungen starrer wie flexibler Kettenmoleküle beliebiger Gestalt anwendbar, wenn man die großen Moleküle durch viskositätsäquivalente für das LM impermeable Kugeln ersetzt und Φ als einen hydrodynamisch wirksamen Volumenbruch Φ_h definiert:

$$\Phi_h = (N_2 \, v_h) / v_L = (N_A \, c_2 / M_2) \, v_h$$

N_2 = Anzahl, M_2 = Molmasse der gelösten Makromoleküle,
$v_h = 4\pi R_h^3/3$ = deren hydrodynamisches Teilchenvolumen,
R_h = hydrodynamischer (Kugel-) Radius,
N_A = Avogadro - Zahl.

Um aus Viskositätsmessungen Informationen über die gelösten Polymermoleküle zu erhalten, muss die Eigenviskosität des LM η_{LM} sowie der Einfluss von c_2 (evtl. auch der von D_v) eliminiert werden.

Der Einfluss von η_L wird durch Einführung der relativen (η_{rel}) - bzw. der spezifischen Viskosität (η_{sp}) ausgeschaltet:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_{LM} \quad \text{und} \quad \eta_{sp} = (\eta - \eta_{LM}) / \eta_{LM} = \eta_{rel} - 1$$

Nach der Einstein - Simha - Gleichung sollte die reduzierte Viskosität $\eta_{red} = \eta_{sp} / c_2$ von c_2 unabhängig sein. Wegen der räumlichen Größe der Polymermoleküle macht sich jedoch bereits in verdünnten Lösungen die intermolekulare hydrodynamische Wechselwirkung bemerkbar, so daß η_{sp} / c_2 mit c_2 ansteigt. Die mit Verdünnungsreihen erhaltenen Messdaten müssen daher auf $c_2 = 0$ extrapoliert werden. Bei verdünnten Lösungen flexibler Kettenmoleküle kann -bei Messungen mit den üblichen Kapillarviskosimetern- die D_v-Abhängigkeit vernachlässigt werden.

Der folgende Grenzwert wird **Staudingerindex** (auch **Grenzviskositätszahl GVZ** und englisch „**intrinsic viscosity**") genannt:

$$[\eta] = \lim_{c_2 \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_2} \right) = \frac{2.5\ N_A\ v_h}{M_2}$$

[η] ist ein Maß für das hydrodynamisch effektive Volumen pro Gramm gelösten, solvatisierten Polymers im Grenzfall unendlicher Verdünnung und hat die Einheit cm^3/g ([η] ist keine Viskosität, siehe oben).

Die η_{sp} - Werte von verdünnten Lösungen werden meist durch Messung der Durchlaufzeiten t und t_0 gleicher Volumina von Lösung und LM in Kapillarviskosimetern (z.B. Ubbelohde- Viskosimeter) ermittelt. Nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gilt für ein gegebenes Viskosimeter bei laminarer Strömung der Flüssigkeiten durch die Kapillare: $\eta_{sp} \approx (t - t_0) / t_0$.

Zur Bestimmung des Staudingerindex [η] wird eine Extrapolation der Messdaten einer Konzentrationsreihe auf $c_2 = 0$ entsprechend der Huggins-Gleichung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c_2$$

durchgeführt (k_H ist eine empirische Konstante; Zahlenwerte für flexible Kettenmoleküle zwischen 0.2 und 0.5), oder bei den „Einpunktmessungen" die Näherungsformel von **Solomon** und **Situa** verwendet:

$$[\eta] = \left(\sqrt{2} / c_2 \right) \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$$

Zur Molmassenbestimmung über [η] muß noch die M - Abhängigkeit von v_h berücksichtigt werden. Da in realen Systemen eine quantitative Erfassung aller Struktur-, Größen-, Polydispersitäts-, Gestalts-und Wechselwirkungs- bzw. Solvatationseinflüsse auf R_h bzw. v_h sehr schwierig ist, wird die Beziehung zwischen [η] und M jeweils für eine Polymer- Homologe-Reihe in einem gegebenen LM und bei gegebener Temperatur über Eichung mit einer unabhängigen Absolutmethode für M ermittelt. Die empirisch erhaltene **Mark-Houwink-Sakurada** (MHS-) Gleichung lautet verallgemeinert für beliebige Systeme:

$$[\eta] = K_\eta M_\eta^{a_\eta}$$

Die Zahlenwerte der Parameter K_η und a_η sind natürlich an der jeweils festgelegten Pol./LM./Temp. - Kombination gebunden. Der Exponent a_η nimmt für flexible Kettenmoleküle je nach LM und Temp. Werte zwischen 0.5 und 1.0, für steifkettige Moleküle oder feste Teilchen Werte zwischen 1.0 und 1.8 (Grenzfall starrer Stäbchenmoleküle) an. Die Größe von a_η lässt also Rückschlüsse auf die Form des Systems in Lösung zu, bei flexiblen Kettenmolekülen enthält a_η Information über die Aufweitung der Kette im Vergleich zum Thetazustand [s.III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung).

Die Parameter K_η und a_η sind für eine Vielzahl von Polymer-Lösungsmittel-Kombinationen bestimmt und in Tabellenwerken wie I. Brandrup / E.H. Immergut: „Polymer - Handbook" zusammengestellt worden.

Über die Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung lässt sich primär M_η einer beliebigen Polymerprobe (der gegebenen Konstitution !) aus der experimentell zugänglichen GVZ [η] bestimmen. Aus dem Viskositätsmittel M_η kann man dann bei bekanntem Verteilungstyp (MWD) und bekannter Dispersität der Probe auch das Massenmittel M_w oder das Zahlenmittel M_N berechnen [s. III.1.2 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades].

III.5.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung

Im Rahmen des Polymerpraktikums wird die Viskosimetrie hauptsächlich zur Bestimmung der Molmasse verwendet.

Die zur Berechnung der Staudinger-Indizes erforderlichen relativen- bzw. spezifischen Viskositäten werden über die gemessenen Durchlaufzeiten gleicher Volumina von Polymerlösung (= t) und Lösungsmittel (= t_0) in Kapillarviskosimetern ermittelt.

Zur Bestimmung der Staudinger-Indizes [η] gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Man bestimmt η_{sp} und η_{rel} (über die Durchlaufzeiten t bzw. t_0) für eine einzige Polymerkonzentration c_2 ("Einpunktmessung") und berechnet [η] nach der Näherungsformel von Solomon und Citua. Wenn c_2 in g/ml angegeben wird, hat [η] die Dimension ml/g, zur Berechnung von M_η muß dann auch K_η in den Einheiten ml/g eingesetzt werden! Der Polymerisationsgrad wird aus der Molmasse des Polymers (M_η) und des entsprechenden Monomers (= M_0) (bei Polymerisaten) bzw. der mittleren Molmasse des Grundbausteins (=[$M_{A\text{-}M\text{-}A}$+ $M_{B\text{-}M\text{-}B}$-2M_{HX}] / 2 bei Polykondensaten) berechnet.
   Zur Durchführung von Einpunktmessungen werden in der Regel Ostwald-Viskosimeter oder genormte Ubbelohde-Viskosimeter verwendet (siehe unten).

2. Man bestimmt η_{sp} für mehrere Polymerkonzentrationen und trägt η_{sp}/c_2 gegen c_2 in einem linearen Koordinatensystem auf. Die Extrapolation der Gerade auf $c_2 \rightarrow 0$ führt zu dem gesuchten Grenzwert [η] (siehe Definitionsgleichung). Solche Konzentrationsreihen werden zweckmäßigerweise mit einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter ("Verdünnunqsviskosimeter") untersucht, dessen besonderer Vorteil ist, dass man die gewünschten Polymerkonzentrationen - durch sukzessive Zugabe definierter LM-Mengen - im Viskosimeter selbst einstellen kann.

Bei der experimentellen Durchführung der Viskosimetrie müssen folgende Punkte besonders beachtet werden:

a) Zur Bereitung der Polymerlösung (für die Einpunktmessungen) bzw. der Stammlösung (für die Verdünnungsreihe) ist die **Konzentration sehr wichtig** und muss daher genau, d.h. **keinesfalls nur über Volumenzugabe** mittels Pipette eingewogen werden. Zuerst wird das Polymer in den Kolben (Leergewicht!) eingewogen, nach Zugabe von LM (je nach Versuch zwischen 20 und 50 ml) nochmals gewogen und verschlossen, das Polymere durch Stehenlassen und gelegentliches Umschwenken des Kolbens aufgelöst. Lange, verknäulte Kettenmoleküle lösen sich sehr viel langsamer als niedermolekularer Substanzen! Es ist daher sinnvoll, das eingewogene Polymer mit dem LM über Nacht bei Zimmertemperatur stehen zu lassen und die Lösung vor der Viskositätsmessung durch Umschütteln zu homogenisieren. Die Polymerkonzentration in g Polymer / ml Lösung wird angenähert aus der Einwaage an Polymer und LM über die Dichte des LM bei der Messtemperatur (meistens 25 °C) berechnet ($\rho^{25}_{Toluol} = 0,862\, g/ml$).

b) Für die Genauigkeit der viskosimetrischen Molmassenbestimmung ist ganz entscheidend, wie genau die Durchlaufzeiten t bzw. t_0 der Flüssigkeiten durch die Kapillare des Viskosimeters gemessen werden.
   Nach dem Hagen-Poiseuilleschen-Gesetz hängt die Durchlaufzeit von der 4. Potenz des Kapillarradius ab! Mechanische Verunreiniqunqen in der Lösung (Staub, feine Fusseln) verändern undefiniert den effektiven Kapillarquerschnitt während der Strömung und führen daher zu großen Schwankungen der Durchlaufzeiten. Lösunqen sowie das LM müssen daher vor der Messung filtriert werden!
   Am wirksamsten ist es, wenn man die Lösungen und das LM durch einen Membranfilter in

staubfrei gespülte Erlenmeyerkolben filtriert, wobei die ersten 3-5 ml in das Vorratsgefäß zurückgegeben werden. Für alle Proben eines Versuches wird ein Filter verwendet.
Zur Reinigung der verwendeten Pipetten und des Viskosimeters saugt man 10-20 ml von dem jeweiligen bereits filtrierten LM durch die Pipette bzw. die Kapillare des Viskosimeters, gibt die Spülflüssigkeit zu den LM-Abfällen und trocknet die Geräte (nach Verschließen der freien Öffnungen mit einem Stück Filterpapier) durch Anschluss an eine Vakuumpumpe.

c) Die Einhaltung der angegebenen Messtemperatur ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit eines systemspezifischen Wertepaares für K_η und a_η. Um unerwünschte Schwankungen der Durchlaufzeiten zu vermeiden, ist ferner eine Temperaturkonstanz von ±0,1°C während der Messung erforderlich (Thermostat). Die Temperaturkontrolle erfolgt im Temperierqefäß und nicht im Thermostaten!

d) Einpunktmessung mit dem **Ubbelohde-Viskosimeter**:
Das Viskosimeter wird genau senkrecht bis über die obere Marke in das bereits temperierte Glasgefäß eingetaucht und mit einer Stativklammer befestigt. Man pipettiert mit einer Vollpipette 20 ml der zu untersuchenden Lösung in das weitere Rohr des Viskosimeters und lässt zur Angleichung der Temperaturen von Bad und Messflüssigkeit 10-15 Minuten stehen. Der **Flüssigkeitsstand im unteren Vorratsgefäß** muss zwischen den **beiden Markierungsstrichen** stehen. Nun wird das weite Rohr des Viskosimeters mit einem Silikon-Stopfen, durch dessen Bohrung ein kurzes Glasrohr führt, und das zum Kapillarrohr parallel laufende enge Rohr mit einem Finger verschlossen. Mit Hilfe eines Peleus-Balles wird die Flüssigkeit langsam durch die Kapillare bis über die obere Marke des Viskosimeters gepumpt und der Druck aufgehoben (Ball abgenommen) und danach der Finger vom engeren Rohr genommen. Wenn der Meniskus der Flüssigkeit beim Zurückfließen die obere Marke erreicht, wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Man misst die Zeit, die der Meniskus von der oberen bis zur unteren Marke des Viskosimeters braucht (= Durchlaufzeit). Auf diese Weise bestimmt man in demselben Viskosimeter die Durchlaufzeit der einzelnen Polymerlösungen, wobei das Viskosimeter stets vor Einfüllen der nächsten Lösung mit LM gereinigt und getrocknet (Membranpumpe, weitere Eingänge mit Filtern verschlossen) wird. Die Durchlaufzeit einer jeden Lösung wie des LM wird normalerweise fünfmal gemessen, die Werte einer Probe müssen bis auf ±0,1 s übereinstimmen! Wichtig ist, dass man drei übereinstimmende Werte am Stück ohne eine eindeutig steigende oder fallende Tendenz erzielt, evtl. Ausreißer vor allem zu Anfang sind normal (keine ausreichende Temperierung) und werden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Zur Erzielung möglichst großer Messeffekte (= Zeitdifferenzen $t - t_0$) sollte man Viskosimeter verwenden, für die $t_0 \geq 100$ s beträgt. .

e) **Hagenbachkorrektur**
Da die Flüssigkeit vor dem Start der Viskositätsmessung ruht, also zum Anfang des Experimentes durch eine sich verengende Kapillaröffnung beschleunigt werden muss, ist eine der wichtigen Vorraussetzungen des Hagen-Poiseuilleschen-Gesetzes, die laminare Strömung, nicht erfüllt. Je stärker die Flüssigkeit beschleunigt wird, d.h. je kürzer die Auslaufzeit ist, desto mehr Wirbel bilden sich in der Strömung, wodurch die Auslaufzeiten verlängert werden. Die Berücksichtigung erfolgt (nach DIN51562) nach der Gleichung:

$$t_{Korr} = t_{Mess} - \Delta t_{HC} \quad ; \quad \Delta t_{HC} = \frac{E}{K\, t_{Mess}^2}$$

Die Konstante K ist die Viskosimeterkonstante K, die Konstante E hängt von der Geometrie und dem Krümmungsradius der Kapillaröffnung ab. Für das im Praktikum verwendete Schott Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, Richtwert der Viskosimeterkonstanten

K=0.005) gilt E/K=30500. Genaue Tabellen für das verwendete Viskosimeter sind auf jeden Fall in der vor Ort ausliegenden Bedienungsanleitung des Viskosimeters enthalten.
Bei langen Durchflusszeiten (t>200sec) kann man die Hagenbachkorrektur vernachlässigen. Beträgt der Wert der Korrektur mehr als 3 sec, so sollte man diese Messung nicht verwenden und zu einer engeren Kapillare übergehen. Benötigt man die Korrektur für eine Messung einer Serie, so muss man sie für alle gemessenen Konzentration und natürlich auch für das Lösungsmittel verwenden.

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass die gewünschte kleine Streuung der Durchlaufzeiten (±0,1 s) nur durch ausreichende **Temperaturkonstanz von ±0,1 °C** und durch Verwendung **staubfreier Geräte und Flüssiqkeiten** zu erreichen ist. Notfalls müssen die Messungen - nach den erforderlichen Reinigungsarbeiten - wiederholt werden.

III.5.3 Osmometrie

Bekanntlich ist die Osmose für den Ablauf vieler komplexer Vorgänge in lebenden Systemen von fundamentaler Bedeutung. Sie ist aber auch die physikalische Grundlage verschiedener Untersuchungsmethoden, die eine Charakterisierung von Substanzen in gelöstem Zustand ermöglichen. So erhält man z.B. durch Messung des osmotischen Druckes verdünnter Polymerlösungen sowohl die mittlere Molmasse des Polymers als auch Information über die Gestalt der Makromoleküle, die thermodynamischen Eigenschaften der Lösung sowie über Assoziationsvorgänge zwischen den gelösten Molekülen. Auch der Zugang zu thermodynamischen Eigenschaften von Polymersystemen über Streumethoden beruht letztlich darauf, dass der auf den Streuwinkel Null bzw. auf unendliche Wellenlänge extrapolierte Wert des Strukturfaktors mit der osmotischen Kompressibilität des Systems verknüpft ist.

III.5.3.1 Thermodynamische Grundlagen kolligativer Methoden

Die Osmometrie ist, wie die bei niedermolekularen Systemen häufiger untersuchte Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, eine sogenannte kolligative Methode. Alle diese Methoden beruhen auf Phasengleichgewichten zwischen Lösungen (= LS) des zu untersuchenden Stoffes ("2") und dem reinen flüssigen, dampfförmigen oder festen Lösungsmittel (= LM "1"), wobei der Dampfdruck des Gelösten vernachlässigbar klein ist d.h. $p_2 = 0$ (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie). Entscheidend ist in jedem Fall, dass das chemische Potential μ_1 des LM bei gegebenem Druck p und Temperatur T in Lösung stets kleiner ist als in reinem flüssigem LM.

Bei p,T = konst. gilt für μ_1 in einer realen Lösung allgemein:

$$\mu_1(p,T,a_1)^{real} = \mu_1^0(p,T) + RT\ln(a_1)$$

wobei $\mu_1^0(p,T)$ das Standardpotential des reinen LM und a_1 seine Aktivität in der Lösung ist. Mit $a_1 = x_1 f_1$ (x_1 = Molenbruch, f_1 = Aktivitätskoeffizient) lässt sich dies wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}\mu_1(p,T,a_1)^{real} &= \mu_1^0(p,T) + RT\ln(x_1) + RT\ln(f_1)\\ &= \mu_1(p,T,x_1)^{ideal} + \mu_1^E\end{aligned}$$

Der letzte Term entspricht in der Terminologie von Scatchard dem Excess (auch "Überschuss") - Beitrag zum chemischen Potential des LM gegenüber einer idealen Lösung derselben Konzentration. Für das relative chemische Potential des LM $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ gilt entsprechend:

$$\Delta\mu_1^{real} = \Delta\mu_1^{ideal} + \Delta\mu_1^E$$

Bei verdünnten Lösungen niedermolekularer Substanzen kann man den Einfluss der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen meistens vernachlässigen (nicht bei Elektrolyten!). Bei Polymerlösungen machen sich hingegen - wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Makromoleküle - schon bei kleinen Massenkonzentrationen zwischenmolekulare Wechselwirkungen deutlich bemerkbar. Um diesen Einfluss quantitativ erfassen zu können, beschreibt man bei Polymerlösungen das chemische Potential des LM in Abhängigkeit von der Massenkonzentration c_2 des Polymers durch einen Virialansatz.

In Analogie zur Virialdarstellung des Produktes pV bei realen Gasen in Abhängigkeit vom p gilt dann für reale Polymerlösungen:

$$\Delta \mu_1^{real} = -RTV_1 c_2 \left((1/M_2) + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + ... \right)$$

V_1 = partielles Molvolumen des LM (für verd. Lösungen ≈ Molvolumen des reinen LM = V_1^0),
c_2 = Massenkonzentration des Polymers [g/ml],
M_2 = Molmasse des Polymers,
A_2, A_3 = 2., 3. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes.

A_2 berücksichtigt die binären Wechselwirkungen ("Zweierstöße") zwischen zwei gelösten Polymermolekülen. Die Größe von A_2 hängt naturgemäß von der räumlichen Ausdehnung der Makromoleküle ab, ist daher bei flexiblen Kettenmolekülen auch ein Maß für die thermodynamische Güte (= Solvatationskraft) des verwendeten LM.

A_3 berücksichtigt die ternären Wechselwirkungen ("Dreierstöße") zwischen drei gelösten Polymermolekülen in der Lösung und gewinnt dementsprechend erst bei höheren Konzenzrationen an Bedeutung. Da A_2 die Abweichungen vom Verhalten einer ideal verdünnten Lösung "misst", lässt er sich formal mit dem für reale Lösungen eingeführten Excesspotential des LM verknüpfen: Ersetzt man den Molenbruch des LM durch die Massenkonzentration des Gelösten (für verdünnte Lösungen ist $\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2 \approx n_2 / n_1 = V_1 c_2 / M_2$), so erkennt man, dass der 1. Term in der letzten Gleichung dem Idealbeitrag, der 2. Term dem Excessbeitrag zum chemischen Potential des LM entspricht. Für hinreichend verdünnte Lösungen (für die $A_3 = 0$ ist) läßt sich der 2. Virialkoeffizient daher mit dem Excesspotential des LM wie folgt beschreiben:

$$A_2 = -\frac{\Delta \mu_1^E}{RTc_2^2 V_1}$$

Der zweite Virialkoeffizient lässt sich für hinreichend verdünnte Lösungen mit dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ_0 verknüpfen. Die Größe wurde bei der thermodynamischen Beschreibung von Polymerlösungen mit Hilfe des Gittermodells für Flüssigkeiten eingeführt und berücksichtigt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Segmenten der Polymerkette und den LM-Molekülen. χ_0 ist von der Temperatur (wie A_2) aber auch von der Polymerkonzentration abhängig und ist letztlich auch ein Maß für die thermodynamische Güte des LM. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung gilt zwischen A_2 und χ_0 die einfache Beziehung:

$$A_2 = \frac{v_2^2}{V_1^0}\left(\frac{1}{2} - \chi_0\right)$$

v_2 = partielles spezifisches Volumen des Polymers in Lösung.

Nach der „Excluded - Volume“ - Theorie für verdünnte Polymerlösungen läßt sich der zweite Virialkoeffizient mit dem ausgeschlossenen Volumen u der Makromoleküle in der Lösung beschreiben:

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2}$$

N_A = Avogadro-Zahl

Der Einfluss der LM-Güte auf den 2. Virialkoeffizienten folgt unmittelbar aus Gl.(7): Gute Solvatation bedeutet bei gegebener Molmasse großes ausgeschlossenes Volumen und damit großen Wert für A_2.

Wie es aus der Gl.(4) hervorgeht, erhält man über die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\mu_1$ Informationen über die gelösten Polymermoleküle sowie über die Lösung selbst. Man kann $\Delta\mu_1$ allerdings nicht direkt messen. Da die Dampfdruckerniedrigung, die Siedepunktserhöhung, die Gefrierpunktserniedrigung sowie der osmotische Druck von Lösungen mit $\Delta\mu_1$ in einfacher Beziehung stehen, ist durch die Messung dieser kolligativen Eigenschaften der indirekte Zugang zum relativen chemischen Potential des LM und allen daraus ableitbaren Größen möglich.

Bei allen kolligativen Methoden ist die jeweilige Messgröße von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängig. Bei gegebener Massenkonzentration nimmt jedoch die Teilchenzahl und damit auch der erzielbare Messeffekt mit steigender Molmasse des Gelösten ab. Wie die nachfolgenden Zahlenbeispiele zeigen, lässt sich bei 1%-igen Polymerlösungen mit M_2 = 20.000 g/Mol experimentell nur der osmotische Druck mit ausreichender Genauigkeit erfassen:

Tabelle 10:Typische Größenordnungen kolligativer Eigenschaften

Kolligative Eigenschaft	*Messgröße*
Dampfdruckerniedrigung	$\Delta p = 4 \times 10^{-3}$ mm Hg
Siedepunktserhöhung	$\Delta T = 1{,}3 \times 10^{-3}$ °C
Gefrierpunktserniedrigung	$\Delta T = 2{,}5 \times 10^{-3}$ °C
Osmotischer Druck	$\Delta\Pi$ = 15 cm LM-Säule

Aus der Abhängigkeit aller Messgrößen von der Teilchenzahl folgt auch, dass die für uneinheitliche Polymere nach kolligativen Methoden über Gl.(4) ermittelten mittleren Molmassen Zahlenmittel sind, d.h. $M_2 = M_n$.

III.5.3.2 Membranosmometrie

Grundlage der Methode ist das Gleichgewicht zwischen einer Lösung (LS) und dem reinen flüssigen Lösungsmittel (LM), die durch eine semipermeable, nur für die Moleküle des LM durchlässige Membran voneinander getrennt sind. Das Messprinzip wird am besten durch die schematische Darstellung einer Osmose-Zelle verdeutlicht:

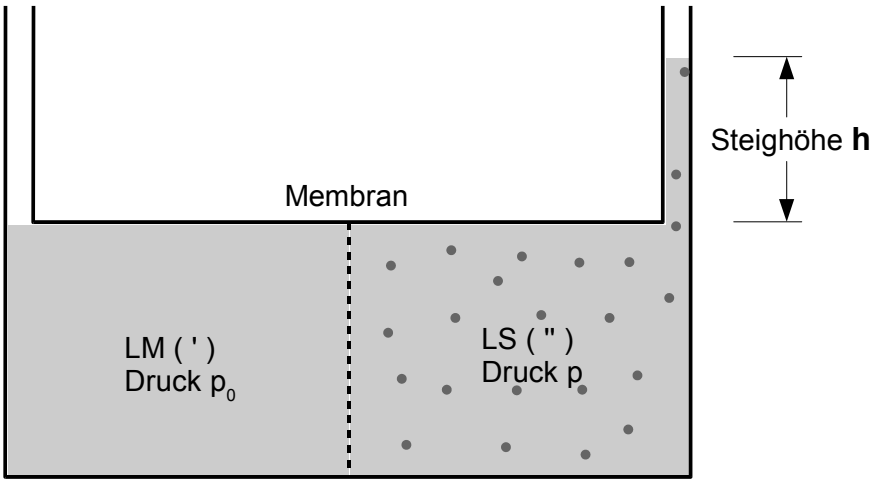


Abb.27 Schematische Darstellung einer Osmose-Zelle

In der linken Halbzelle befindet sich das reine LM, in der rechten die Lösung. Da bei T und p_0 $\mu_1'' < \mu_1'$ ist, kommt es durch die Verdünnungstendenz der Lösung zur Permeation von LM-Mole-

külen aus der LM-Zelle durch die Membran in die Lösung. Hierbei steigt der Druck in der LS-Zelle an. Dies geht so lang, bis im Gleichgewicht die chemischen Potentiale des LM in der Lösung bei p und in dem reinen LM bei p_0 gleich geworden sind. Die Druckdifferenz $p - p_0$ wird als osmotischer Druck Π bezeichnet und experimentell als hydrostatischer Druck der ansteigender Lösungssäule bzw. in modernen Osmometern als hydrostatischer Unterdruck in der geschlossenen LM-Zelle gemessen:

$$\Pi = p - p_0 = \rho\, g\, h$$

ρ = Dichte der LS (≈ Dichte des LM)
g = Erdbeschleunigung
h = Steighöhe der LS

Zur quantitativen Beschreibung des osmotischen Druckes geht man von der Gleichgewichtsbedingung für Phasengleichgewichte aus.

Bei T = konst. gilt:

$$\begin{aligned} \mu_1''(p) &= \mu_1'(p_0) \\ &= \mu_1''(p_0) + \int_{p_0}^{p} (\partial \mu_1/\partial p)_T \, dp \\ &= \mu_1''(p_0) + V_1 \Pi = \mu_1'(p_0) \\ \mu_1''(p_0) - \mu_1'(p_0) &= -\Pi V_1 \end{aligned}$$

Nach Weglassen der Kennzeichnung der Phasen und der Druckangaben ist dann:

$$\mu_1(p_0) - \mu_1^0(p_0) = \Delta \mu_1 = -\Pi V_1$$

Die osmotische Arbeit, d.h. die Änderung der freien Enthalpie bei der isothermen reversiblen Überführung von 1 Mol LM aus dem reinen LM in die LS entspricht daher einer Volumenarbeit pro Mol LM. Für das chemische Potential des LM in der LS erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes:

$$\begin{aligned} \frac{\Pi}{c_2} &= RT((1/M_n) + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + ...) \\ &= \frac{RT}{M_n} + RT A_2 c_2 + RT A_3 c_2^2 + ... \end{aligned}$$

Bei Polymerlösungen kann man bis zu Massenkonzentrationen von $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ g/ml den dritten Virialkoeffizienten meistens vernachlässigen. Zur Auswertung von osmotischen Messungen wird der reduzierte osmotische Druck gegen die Massenkonzentration des Polymers aufgetragen. Wenn es zu keiner Assoziation zwischen den Polymermolekülen kommt, d.h. wenn die molare Konzentration des Gelösten stets seiner Massenkonzentration proportional ist, erhält man hierbei Geraden oder leicht nach oben gekrümmte Kurven.

Die Extrapolation dieser Kurven auf die Konzentration Null führt ensprechend Gl.(10) zur bekannten Van t'Hoff- Gleichung:

$$\lim_{c_2 \to 0} \left(\frac{\Pi}{c_2} \right) = \frac{RT}{M_n}$$

Aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden erhält man daher das Zahlenmittel der Molmasse. Durch die Extrapolation auf $c_2 = 0$ werden die Einflüsse der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf den osmotischen Druck ausgeschaltet, d.h. der Grenzfall der ideal verdünnten

Lösung erreicht. Mit $c_2/M_n = n_2/v_{LS}$ läßt sich Gl.(11) in einer Form schreiben, die der Zustandsgleichung idealer Gase entspricht: $\Pi v_{LS} = n_2 RT$. Demnach kann man den osmotischen Druck einer Lösung dem Druck gleich setzen, den der gelöste Stoff hätte, wenn er bei der gegebenen Temperatur gasförmig vorliegen und sich im Volumen der Lösung verteilen würde. Durch diese Interpretation lassen sich auch die für Polymerlösungen in guten (realen) LM charakteristischen excluded volume-Einflüsse auf den osmotischen Druck zumindest qualitativ leichter verstehen: Bei endlichen Polymerkonzentrationen und in guten LM machen sich die Eigenvolumina der großen Moleküle derart bemerkbar, daß das für eine gegebene Teilchenzahl zur Verfügung stehende Volumen kleiner ist als das Volumen der Lösung; Damit ist der osmotische Druck höher als im Grenzfall unendlicher Verdünnung (siehe ideales Gas) bzw. im pseudoidealen (dem sogenannten Theta- = Θ-) Zustand der Lösung (siehe reale Gase bei der Boyle-Temperatur).

Aus der Steigung (Anfangssteigung) der Π/c_2 - c_2 - Geraden (Kurven) erhält man nach Gl.(10) den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes. A_2 hat die Einheit $Mol\,cm^3\,g^{-2}$ und liegt für flexible Kettenmoleküle in Lösung in der Größenordnung von $10^{-4}\,Mol\,cm^3\,g^{-2}$. Je besser das LM die Polymermoleküle solvatisiert, desto größer ist A_2 . Für Θ-Systeme ist $A_2 = 0$. Da die Größe und die Molmassenabhängigkeit des ausgeschlossenen Volumens in charakteristischer Weise von der Teilchengestalt abhängen, kann man in bestimmten Fällen auch aus osmotischen Messungen über A_2 auf die Gestalt der Polymermoleküle in Lösung schließen.

Durch Messung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen hat man schließlich auch Zugang zu den thermodynamischen Eigenschaften der Lösung: Für eine gegebene Temperatur und Polymerkonzentration erhält man nach Gl.(9) den entsprechenden Wert für das relative chemische Potential des LM. V_1 kann in verdünnten Lösungen durch V_1^0 ersetzt werden, letzteres ist über die Dichte (bei der jeweiligen Temperatur!) und die Molmasse des LM zugänglich.

Nach dem bekannten Formalismus der phänomenologischen Gleichgewichtsthermodynamik erhält man dann über die entsprechenden Temperaturkoeffizienten des chemischen Potentials die partielle molare Verdünnungsentropie ΔS_1 sowie die partielle molare Verdünnungsenthalpie ΔH_1 des Lösungsmittels:

$$\Delta S_1 = -(\partial \Delta\mu_1/\partial T) = \partial(\Pi V_1^0)/\partial T$$
$$\Delta H_1 = \partial(\Delta\mu_1/T)/\partial(1/T) = -\partial[(\Pi V_1^0)/T]/\partial[1/T]$$

Zur Auswertung der Messdaten trägt man für eine gegebene Konzentration ΠV_1^0 gegen T bzw. $\Pi V_1^0/T$ gegen 1/T auf. Für einen nicht zu großen Temperaturbereich erhält man hierbei Geraden, deren Steigung unmittelbar ΔS_1 bzw. ΔH_1 ergibt.

III.5.3.3 Dampfdruckosmometrie

Zur Molmassenbestimmung von Oligomeren und Polymeren mit Molmassen unter 50.000 g/Mol werden häufig thermoelektrische Dampfdruck-Osmometer eingesetzt. Da hierzu eine Eichung mit einer Substanz bekannter Molmasse erforderlich ist, stellt die Dampfdruckosmose eine Relativmethode dar (siehe III.5 Methoden zur Charakterisierung von Polymeren).

Die Methode beruht im Prinzip auf die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels $\Delta p_1 = p_1 - p_1^0$ über einer Lösung (schematische Darstellung in Abb.28), es kommt dabei jedoch zu keiner Einstellung eines Phasengleichgewichtes . In einem auf die Messtemperatur T_0 thermostatisierten geschlossenen Behälter befindet sich reines flüssiges Lösungsmittel im Gleichgewicht mit seinem Dampf ($p_1 = p_1^0$). Der Dampfdruck des gelösten Stoffes wird vernachlässigt ($p_2 = 0$). In der

Dampfphase des Behälters befinden sich zwei empfindliche Thermistoren (Widerstandsthermometer), die über eine Wheatstone -Brücke abgeglichen sind.

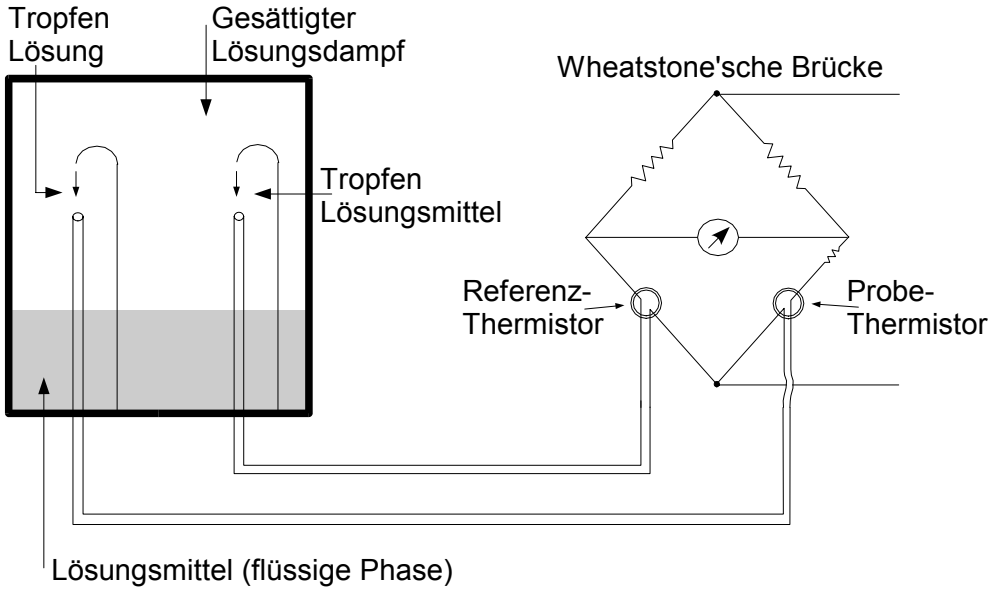


Abb.28 Schematischer Aufbau eines Dampfdruck-Osmometers

Mit Hilfe von Injektionsspritzen wird auf den einen Thermistor ein Tropfen Lösungsmittel (Referenz-Thermistor), auf den anderen ein Tropfen Polymerlösung einer bestimmten Konzentration (Proben-Thermistor) aufgebracht. Zu Beginn weisen beide Tropfen/Thermistoren die gleiche Temperatur T_0 wie die Dampfphase auf. Da der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Polymerlösung ($=p_1$) kleiner ist als über dem reinen Lösungsmittel ($=p_1^0$), kondensiert Lösungsmitteldampf aus der Dampfphase auf den Lösungstropfen und bewirkt dort durch die freiwerdende Kondensationswärme eine Temperaturerhöhung $\Delta T=T-T_0$. Die Temperaturerhöhung führt zur Änderung des elektrischen Widerstandes im Probenthermistor und somit zur Imbalance der Brückenschaltung. ΔT wird als elektrisches Signal gemessen.

Aus dem Aufbau des Dampfdruck-Osmometers ist unmittelbar einleuchtend, dass ein Phasengleichgewicht nicht erreicht werden kann. Durch die Temperaturerhöhung im Lösungstropfen kommt es nämlich zum Wärmetransport in die Umgebung, wodurch sich der Lösungstropfen etwas abkühlt. Infolgedessen kommt es wiederum zur Nachkondensation von Lösungsmitteldampf in den Lösungstropfen usw. Nach kurzer Zeit stellt sich ein quasistationärer Zustand mit einer sich nur sehr langsam ändernden Temperaturdifferenz $\approx \Delta T_{stat} = T_{stat} - T_0$ ein, wobei die Wärmeverluste durch Strahlung in den Dampfraum und durch Wärmeleitung über die Drähte der Thermistoren durch die Kondensationswärme des Lösungsmittels kompensiert werden.

Die Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik dürfen daher auf die Dampfdruckosmose nicht angewendet werden! Bei strenger Behandlung des Dampfdruck-Osmometers ergibt sich dennoch aus der Betrachtung der Wärmebilanz sowie der zeitlichen Temperaturänderung des Lösungstropfens, dass die gemessene Temperaturänderung ΔT_{stat} proportional der Massenkonzentration c_2 und umgekehrt proportional der Molmasse M_2 des gelösten Polymers ist:

$$\Delta T_{stat} = K_e\, c_2\, (1/M_2 + Xc_2 + Yc_2^2 + \ldots)$$

Die hier eingesetzten Koeffizienten X und Y sind nicht mit den Virialkoeffizienten A_2 bzw. A_3 des osmotischen Druckes vergleichbar. Die Bestimmung der Konstanten K_e erfolgt durch Messung der Temperaturdifferenz einer Eichsubstanz bekannter Molmasse (z.B. Benzil, $M_2 = 210{,}23$ g/Mol) bei verschiedenen Konzentrationen und Extrapolation der reduzierten Größe $\Delta T_{stat}/c_2$ auf $c_2 = 0$.

Bei Kenntnis der Konstante K_e, die im übrigen eine Funktion des Lösungsmittels und der Konzentration ist, kann man nach der obigen Gleichung durch Messung der Temperaturdifferenzen für Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration, Auftragen von $\Delta T_{stat}/c_2$ gegen c_2 und Extrapolation auf $c_2 = 0$ die Molmasse des untersuchten Polymers bestimmen:

$$\left(\frac{\Delta T_{stat}}{c_2}\right)_{c_2=0} = \frac{K_e}{M_n}$$

Da hierbei letztlich eine kolligative Eigenschaft der Lösungen gemessen wird, erhält man bei polydispersen Polymeren das Zahlenmittel der Molmasse M_n. Die obere Grenze bezüglich der Bestimmbarkeit der Molmasse ist –wie bei allen kolligativen Methoden- durch die abnehmende Teilchenzahl mit steigender Molmasse gegeben. Eine untere Grenze ist wiederum durch die Forderung gesetzt, dass $p_2 = 0$ angenommen wird. Aus diesem Grund führen auch Lösungsmittelreste sowie niedermolekulare Verunreinigungen in der Polymerprobe zu falschen Molmassen.

Der größte Vorteil der Dampfdruck-Osmometrie gegenüber der klassischen Membran-Osmometrie besteht darin, das bei ersterer die Polydispersität der Polymerprobe kein Problem darstellt, da die Forderung nach Semipermeabilität einer Membran nur für die kleinen Moleküle des Lösungsmittels entfällt.

III.5.3.4 Anmerkungen zur osmotischen Methode

Bei der Charakterisierung von Polymeren durch Membranosmometrie sind einige spezifische Probleme zu beachten, die nachfolgend kurz diskutiert werden sollen:

III.5.3.4.a Grenzen der Molmasse

Der Molmassenbereich, der durch die Membranosmometrie mit der gewünschten Genauigkeit erfasst werden kann, ist nach oben wie nach unten begrenzt. Die obere Grenze ($M_N \approx 100.000$ g/Mol) resultiert aus dem Grundmerkmal aller kolligativen Methoden, nach dem die Messgröße von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängt. Bei gegebener Massenkonzentration nimmt jedoch die Teilchenzahl und damit der osmotische Druck mit steigender Molmasse ab und der Messfehler zu. Die untere Grenze der Molmasse ist durch die Porosität der Membran (meist Kunststoffolie aus Cellulose, Celluloseacetat, Teflon, Polyamid u.a.) gegeben. Die Forderung nach Semipermeabilität für das LM bedeutet, dass der Durchmesser der kleinsten Polymermoleküle immer noch größer sein muss als der Durchmesser der weitesten Poren in der Membran. Trifft dies nicht zu, kommt es zur Permeation der zu kleinen Polymermoleküle aus der LS durch die Membran in den LM-Raum. Dadurch sinkt die effektive Teilchenzahl in der Lösung und damit der osmotische Druck: Es wird eine zu hohe Molmasse gefunden. Der Fehler wird zwar kleiner, wenn man Membrane mit kleineren Poren verwendet; Durch die Verlangsamung der LM-Permeation wird allerdings die Einstellzeit des osmotischen Gleichgewichtes verlängert. Es werden sich also nicht beliebig kleine Molmassen osmotisch bestimmen lassen. Während also die Brauchbarkeit der Membranosmometrie nach höheren Molmassen durch den immer kleiner werdenden Messeffekt beschränkt ist, wird sie nach unten durch die Diffusion der kleineren Polymermoleküle durch die Membran begrenzt.

Bei der Dampfdruckosmometrie ist die untere Grenze des Messbereichs zu weit kleineren Molmassen verschoben, da dort der Dampfdruck des Gelösten der begrenzende Faktor ist (siehe Lehrbücher der makromolekularen Chemie).

III.5.3.4.b Polydispersität

Es geht aus dem oben gesagten hervor, dass bei Proben mit breiten Molmassenverteilungen ein mehr oder weniger großer niedermolekularer Anteil durch die Membran diffundieren kann und damit eine zu hohe mittlere Molmasse gefunden wird. Bei Proben mit hoher Polydispersität ist es daher notwendig, den niedermolekularen Anteil durch Fraktionierung oder zumindest durch Umfällen mit nicht zu großem Fällungsmittel/LM-Verhältnis abzutrennen.

III.5.3.4.c Assoziation von Polymermolekülen in Lösung oder Adsorbtion an der Membran

In beiden Fällen nimmt die Anzahl kolligativ wirksamer (d.h. kinetisch unabhängiger) Teilchen in der Lösung ab, so dass wiederum ein zu kleiner osmotischer Druck gemessen und die Molmasse nach oben verfälscht wird. Bei Verdacht auf Assoziation kann man durch Änderung der LM-Güte (Art des LM und/oder Temperatur) Abhilfe schaffen. Im Falle einer vermeintlichen Adsorbtion sind zusätzliche Versuche mit verschiedenen Membranmaterialien sinnvoll.

III.5.3.4.d Konditionierung der Membran

Bei allen aus Kettenmolekülen bestehenden Membranen ist die sich einstellende Porosität (Porengröße und- verteilung) von den Benetzungs- bzw. Solvatationseigenschaften des verwendeten LM für das jeweilige Membranmaterial abhängig. Beim Einsatz einer neuen Membranfolie und/oder beim Wechsel von LM1 zu LM2 muß die Membran auf das neue Medium konditioniert oder „umgewöhnt“ werden. Die Umgewöhnung der Membranen geschieht in einer Reihe von Gemischen aus LM1 und LM2 mit steigendem Volumenanteil am LM2, wobei die Folie wegen der zur Einstellung der neuen Porenstruktur erforderlichen Zeit mindestens 2 Stunden in den einzelnen LM-Gemischen lagern muß. Auch beim Wechsel der Meßtemperatur muß die Membran umkonditioniert werden. Hierzu wird die auf das jeweilige LM bereits eingestellte Membran in das Osmometer eingesetzt und die Temperatur in Schritten von 30 °C bis zur neuen Arbeitstemperatur erhöht. Jede Temperaturstufe muß ca. 5 Stunden eingehalten werden.

Literatur zu Osmometrie

M.D. Lechner: „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser, Basel (1993)

C.H.Tanford: „Physical Chemistry of Macromolecules“, John Wiley, New York (1965)

B. Vollmert: „Grundriss der Makromolekularen Chemie“, 5 Bde. Selbstverlag (1982)

M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: „Polymeranalytik“, 2 Bde, (Makromolekulare Strukturen, physikalische Methoden, Anwendungskriterien), G. Thieme, Stuttgart (1977).

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

III.5.4 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetrie, DSC) dient zur Untersuchung von temperaturabhängigen Phasenumwandlungen. Phasenübergangstemperatur und dabei umgesetzte Wärmemange werden bestimmt, indem die Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme durch die Probe mit einer Referenzprobe verglichen wird. Die Wärmeflusskalorimetrie ist eine isotherme Methode, bei der Probe und Referenz durch einen ausgleichenden Heizstrom auf der gleichen Temperatur gehalten werden (s. Abb. 29). Registriert man diesen zusätzlichen ausgleichenden Heizstrom als Funktion der Temperatur von Probe bzw. Referenz, so lassen sich Phasenübergänge 1. Ordnung (z. B. Schmelz- und Kristallisationsprozesse, Phasenseparationen oder Dehydratisierungsvorgänge) als Übergangspeaks und Phasenübergänge 2. Ordnung (z. B. Glasübergänge in Polymeren) als Verschiebungen der Grundlinie detektieren.

Das Messprinzip der DSC beruht darauf, dass sowohl die zu messende Probe, als auch eine Referenz (meist ein – mit Luft gefülltes - Pfännchen) derart erwärmt werden, dass beide stets die gleiche Temperatur aufweisen. In Abhängigkeit von der Temperatur wird nun die zum Ausgleich von physikalischen Änderungen der Probenmorphologie aufgewendete elektrische Leistung ($d\Delta Q/dt$) gemessen und registriert. Dabei zeigen Vorgänge wie Kristallisation oder exotherme Reaktionen positive Signale, Schmelzvorgänge, Festkörper-Festkörper-Umwandlungen oder endotherme Reaktionen negative Signale. Aus den zugeführten Wärmen ΔQ sind bei bekanntem Wärmeinhalt der Referenz auch Wärmeinhalte, Enthalpien und Wärmekapazitäten der Probe berechenbar. Die Übergangstemperaturen erhält man direkt aus dem Verlauf der Kurve, zur Bestimmung der Übergangsenthalpien benötigt man zwar eine Referenz, diese kann jedoch im Gegensatz zu einer Relativmethode jedes Material bekannter Wärmekapazität sein. Auch die Eichung der Anlage kann über Standardsubstanzen (Al_2O_3, Indium) erfolgen, so dass man die DSC so den Absolutmethoden (s. III.5 Methoden zur Charakterisierung von Polymeren, Einleitung) zählen kann.

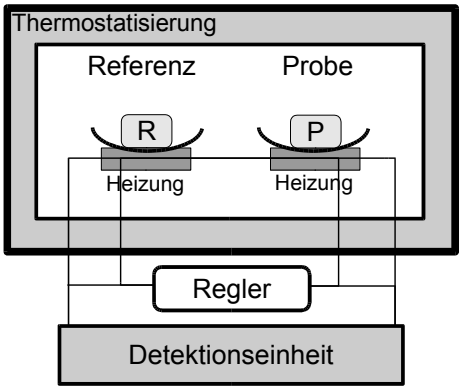


Abb. 29 Schematischer Aufbau einer DSC- Apparatur. Jeder Tiegel (Referenz & Probe) besitzt eine individuelle Heizung, deren Leistung als Funktion der Gesamttemperatur aufgezeichnet wird.

Ein DSC-Gerät besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, dem Heizblock und der Registriereinheit. In den Heizblock werden Probe und Referenz gelegt, nachdem sie in Metalltiegel eingeschlossen wurden, und mit konstanter Geschwindigkeit durch getrennte Heizelemente im Boden des Referenz- und Probenhalters aufgeheizt. Thermoelemente sorgen zu jedem Zeitpunkt der Messung dafür, dass kein Temperaturunterschied zwischen den beiden Zellen auftritt. Ist die Wärmeaufnahme der beiden Messzellen nicht gleich, so wird ein zusätzlicher Heizstrom, der der momentanen Energieaufnahme dW/dt proportional ist, zugeschaltet und registriert. Die DSC-Methode ermöglicht die Bestimmung von Übergangstemperaturen und spezifischen Wärmen bei nicht flüchtigen Stoffen. Der Temperaturmessbereich beträgt im Routinebetrieb ungefähr -100 - 500 °C. Bei sorgfältiger Kalibrierung und genauem Einwiegen können Wärme-

mengen von Phasenübergängen und spezifische Wärmen mit einer Genauigkeit von ca. 2% bestimmt werden. Dabei müssen bereits Korrekturen wie die Nichtlinearität der Thermoelemente und Abweichungen von den angegebenen Heizraten berücksichtigt werden.

Eine typische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers mit Glasübergang, exothermer Rekristallisation, endothermem Schmelzen und exothermer Zersetzung zeigt die folgende Abbildung:

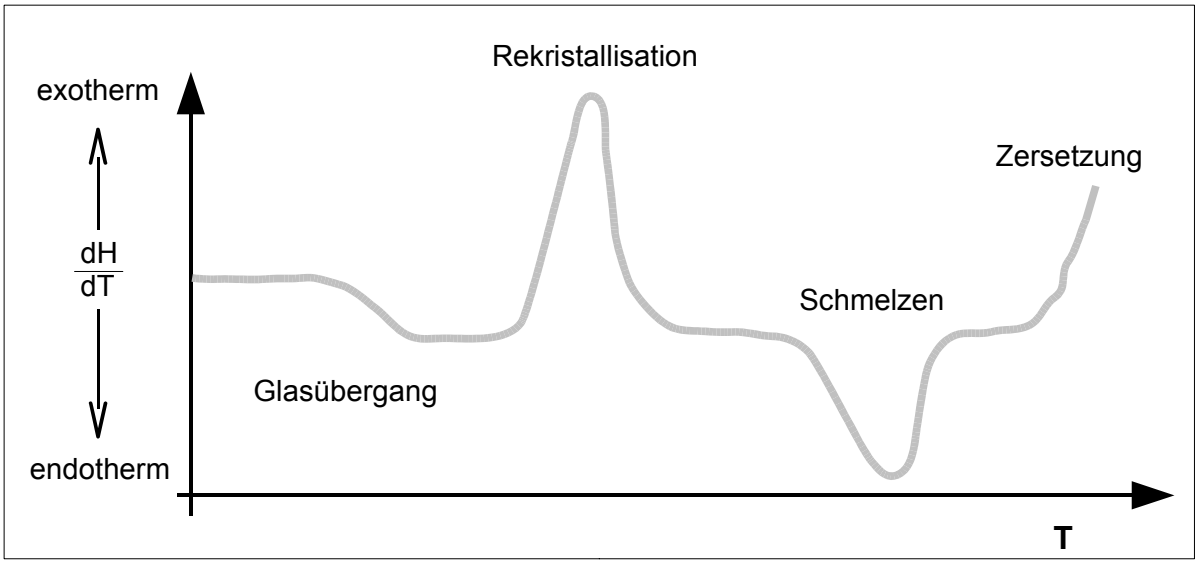


Abb.30 Schematische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers. Der Glasübergang und die Zersetzung treten bei jedem Polymer auf, die durch Tempern induzierte Rekristallisation ist eine spezieller, nicht besonders häufiger Effekt, das Schmelzen tritt logischerweise nur bei teilkristallinen, nicht bei amorphen Polymeren auf.

Selbstverständlich gibt es bei der exakten Durchführung einer DSC-Messung vieles zu beachten. Neben der Eichung mit bekannten, besonders reinen Substanzen, der Verfolgung der Nullinie zählt dazu vor die Effekte einer bestimmten Heizrate und die mögliche Extrapolation auf Heizrate Null. Diese Probleme sollen hier nicht weiter verfolgt werden, wir beschränken uns hier auf eine kurze Diskussion der beiden wichtigsten Übergänge, dem Glasübergang und dem Schmelzen.

III.5.4.1 Glasübergang

Die Glastemperatur kann auf verschiedene Arten gemessen werden, die nicht immer zu gleichen Ergebnissen fuhren. Der Grund dafür liegt in der kinetisch bestimmten Natur dieser Umwandlung: die Glastemperatur ist von der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperaturvorgeschichte des Polymeren abhängig.

Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Gläser kann man nur dann miteinander vergleichen, wenn die jeweilige „thermische Geschichte“ bekannt ist. Für die Polymere hat man sich darauf geeinigt, die Temperatur als Glastemperatur zu betrachten, bei der die Abkühlrate unabhängig von der Substanz 10^{-5} °C/s beträgt. Diese ausgewählte Glastemperatur heißt Standardglastemperatur und wird mit T_g abgekürzt. Die Viskosität beträgt bei T_g für fast alle Polymere ca. 10^{13} cm^3/g. Ein „isoviskoses Verhalten“ wurde daher lange Zeit als charakteristisch für den Glasübergang angesehen. Heute ist man dazu übergegangen, die Glastemperatur als die Temperatur anzusehen, bei der alle Substanzen (Flüssigkeiten und Schmelzen) den gleichen Anteil an Freiem Volumen aufweisen.

Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers ändern sich oberhalb der Glastemperatur signifikant. Das Polymer verliert seine Steifigkeit und beginnt zu fließen. Für praktische Anwendungen ist es deshalb wichtig zu wissen, von welchen Faktoren T_g abhängt. Der wichtigste Faktor ist die Flexibilität der Polymerhauptkette. Polyethylen und Polyoxy-ethylen besitzen flexible Ketten. Die Strukturelemente -CH2-CH2- und -CH2-CH-O- sind unter geringem Energieaufwand um die Achse der Hauptkette verdrehbar. Die T_g-Werte sind klein. Der Einbau von Strukturelementen, welche die freie Rotation behindern, erhöht den Wert von T_g. Baut man z.B. p-Phenyl-Ringe in die Polyethylen-Kette ein, so erhält man Poly(p-xylylen). Dieses Polymer besitzt einen Tg-Wert, der um 213 °C größer ist als derjenige von Polyethylen. Die Glastemperatur hängt aber nicht nur von der chemischen Struktur eines Polymers ab, sondern auch von dessen Molmasse, dem Verzweigungsgrad und dem Vernetzungsgrad. Der Wert von T_g wird größer, wenn die Molmasse zunimmt.

Die experimentelle Messung der Glastemperatur ist häufig schwierig, da sie zum einen von der Heizrate abhängt, zum anderen ist aber auch die Größe des Effekts klein zu einem Schmelz- oder Rekristallisationspeak. Tritt ein derartiger Peak parallel zu einem Glasübergang auf, wie es z.B. für teilkristalline Polymere typisch ist, so kann es sein, dass der Glasübergang aufgrund seiner geringen Höhe sozusagen in der Grundlinie verschwindet. Bei teilkristallinen Polymeren kann außerdem noch der Effekt verschiedener Glastemperaturen auftreten: große amorphe Bereiche haben eine niedrigere Glastemperatur als kleine, zwischen kristallinen Regionen eingeschlossene Bereich, die direkten Randbereiche zu Kristalliten ebenfalls. Diese verschiedenen Glasübergangstemperaturen bewirken experimentell ein Verschmieren der Glasübergangsstufe (s. Abb.30), so dass diese nur noch schlecht erkennbar ist und im Extremfall in einen leichten Knick in der Grundlinie übergeht. Will man dennoch die Glastemperatur eines derartigen Materials bestimmen, so kann mehrmaliges Erhitzen und Abkühlen von Nutzen sein, da durch das Schmelzen und Rekristallisieren vor allem bei schnellen Abkühlraten der Kristallinitätsgrad verringert werden kann und so der Glasübergang eine deutlichere Struktur bekommt.

III.5.4.2 Schmelzen

Das Schmelzen der teilkristallinen Bereiche eines Polymeren ist thermodynamisch eine Umwandlung 1. Ordnung: die sprunghafte Änderung der Wärmekapazität, des Volumens, der Dichte oder des Brechungsindex, Doppelbrechung, Durchsichtigkeit und das Auftreten von-Schmelzwärme können zur Bestimmung von T_m herangezogen werden. Da Polymere aber keine reinen Substanzen sind und Polymerkristalle typischerweise auch nicht groß genug und ausreichend perfekt sind, um den kristallinen Gleichgewichtszustand angenähert zu erreichen, erfolgt das Schmelzen und Kristallisieren im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen über ein breites Temperaturintervall. Große und perfekte Kristallite schmelzen bei höherer Temperatur. Da Güte und Größe der Kristallite durch die Art der Kristallisation beeinflußt werden, hängt T_m wie auch der Glasübergang von der thermischen Vorgeschichte der Proben ab. In einigen Fällen ist es möglich, Proben durch Abschrecken in den amorphen Zustand zu überführen. Wegen des breiten Schmelzbereichs gibt man als T_m meistens den Punkt an, bei dem die am höchsten schmelzenden Kristallite verschwinden.

Im allgemeinen können Umwandlungen, für die im Thermogramm ein Peak registriert wird, als Phasenumwandlungen 1. Ordnung betrachtet werden. Bei einer Phasenumwandlung 1. Ordnung ändert sich die Entropie des Systems sprunghaft, während seine Wärmekapazität gegen ∞ geht. Hieraus ergibt sich ein idealer Peakverlauf , den die graue Kurve in Abb. 31 beschreibt.

Wegen der endlichen Wärmeleitfähigkeit des Gerätes wird auch bei einem Phasenübergang 1. Ordnung die Heizleistung nicht unendlich groß. Man findet vielmehr die in Abb. 31 schwarz dargestellte Peakform. Die Temperatur T_a, an der der Peak beginnt, entspricht bei ausreichend langsamen Heizraten der Kristallschmelztemperatur T_m. Möchte man aus einer derartigen Peakform die exakte Schmelztemperatur T_m bestimmen, so ist hierzu eine Messung bei verschiedenen Heizraten (nach vorherigem mehrmaligem Tempern) und die anschließende Extrapolation auf die Heizrate Null notwendig. Diese Extrapolation kann sowohl mit der Anfangstemperatur T_a als auch mit der Spitzentemperatur T_p durchgeführt werden, die beide zu einem übereinstimmenden Extrapolationsergebnis führen.

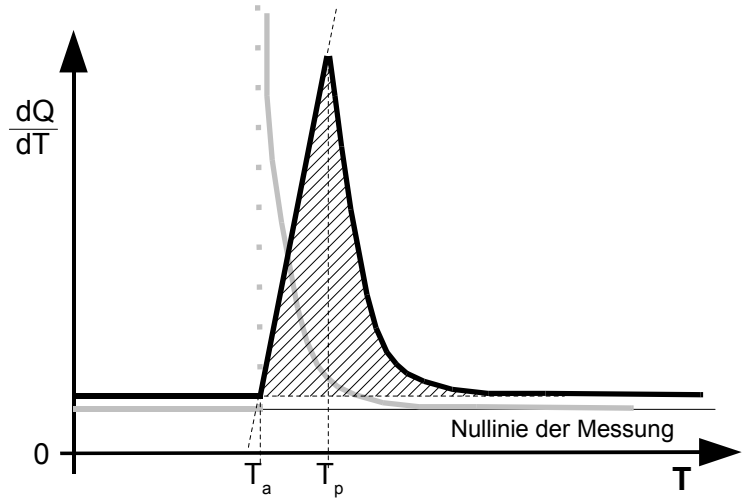


Abb.31
Schematischer Peakverlauf eines Kristallisationspeaks. grau: thermodynamisch zu erwartender Verlauf, schwarz: Idealer experimenteller Verlauf (beding durch die endliche Wärmeleitfähigkeit der Appartur).

Die zu einer Phasenumwandlung 1. Ordnung gehörende Umwandlungsenthalpie kann durch numerische Integration des Peaks (gestrichelter Bereich in Abb. 31) bestimmt werden, wenn die DSC-Apparatur zuvor entsprechend geeicht wurde. Dies ermöglicht z.B. eine einfache Bestimmung des Kristallisationsgrades einer Probe, wenn man die Umwandlungswärme für den reinen Kristallit aus der Literatur kennt. Für Polyethylen findet man z.B. einen Wert von 280 J/g für das vollständig kristalline Material und kann so aus der experimentell bestimmten Umwandlungswärme und der Einwaage (diese sollte sehr genau sein!) den bei der aktuellen Probe vorliegenden Kristallinationsgrad bestimmen.

III.5.4.2.a Reinheit der Probe

Hochreine Proben haben einen scharfen Umwandlungspunkt. Der Anstieg der Peakflanke ist konstant, so daß sich die Umwandlungstemperatur durch Extrapolation von T_a bestimmen läßt. Verunreinigungen verursachen eine Verbreiterung des Schmelzbereiches und auch eine Veränderung der Form des Schmelzpeaks. Dies ist in Abbildung 32 an zwei Indiumproben unterschiedlicher Reinheit veranschaulicht.

Die Verbreiterung des Schmelzbereiches bei nur 0.1% Verunreinigung ist offensichtlich. Schlimmer noch ist jedoch die Veränderung der Peakform. Aufgrund der stetig gekrümmten Anstiegsflanke ist eine sinnvolle lineare Regression zur Extrapolation der Anfangstemperatur des Peaks nicht mehr möglich. In solch einem Fall kann man die Umwandlungstemperatur nur noch aus einer Meßreihe mit verschiedenen Heizraten und Verwendung der Peaktemperatur T_p zur Extrapolation ermitteln.

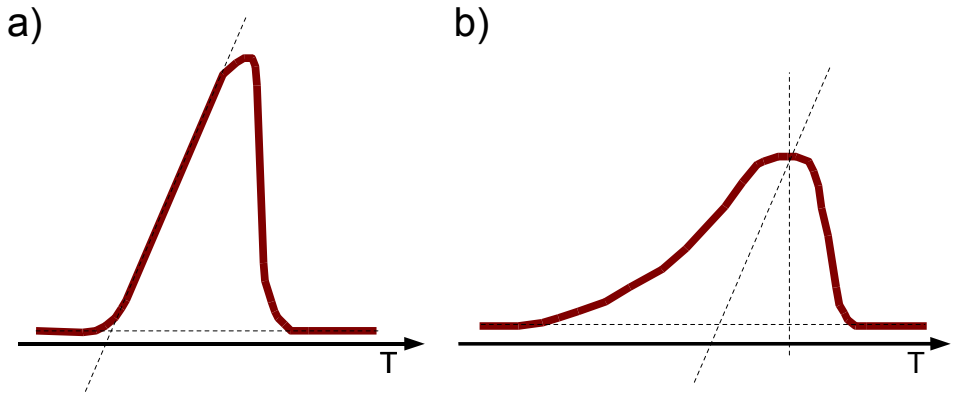


Abb. 32 Abhängigkeit der Form und Breite des Schmelzpeaks von der Probenreinheit am Beispiel von Indium (a) 99.99% und (b) 99.9%. Die konstante Steigung des hochreinen Peaks ist zur Übersicht in der anderen Probe wiedergegeben.

Einen ähnlichen Effekt hat die Polydispersität der Kristallitgrösse, wie sie üblicherweise in teilkristallinen Polymeren vorliegt. Bei derartigen polymeren Proben ist also eine genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur nur durch aufwendigere Experimente möglich (Serie verschiedener Heizraten oder Probenvorbehandlung nit sehr langsamen Abkühlen zur Erzielung großer und einheitlicher Kristallite).

Die Fläche des Peaks in Abb.32 bleibt jedoch durch die Verunreinigung unverändert. Hieraus kann man schließen, dass die Umwandlungsenthalpie (bei entsprechend guter Eichung) für verunreinigte oder polydisperse Proben genauer bestimmbar ist als die exakte Umwandlungstemperatur.

III.5.5 Lichtstreuung

III.5.5.1 Streuung von sichtbarem Licht, Phänomene und Meßmethoden

Durchdringt ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 (= Fluss von elektromagnetischer Energie in J/cm²s) ein Medium, so kann dessen Intensität je nach Wellenlänge λ_0 und den charakteristischen Eigenschaften der Moleküle bzw. Teilchen im System durch Absorption und/oder Streuung geschwächt werden

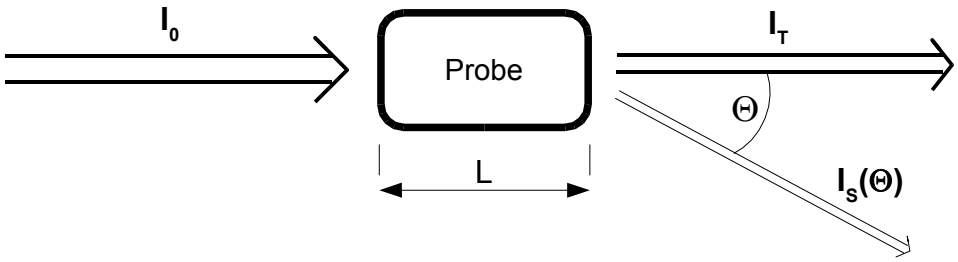


Abb. 33 Schematische Darstellung eines Lichtstreuexperiments

Bei Lösungen von mit dem Licht wechselwirkenden Teilchen in lichtdurchlässigen Lösungsmitteln lässt sich die Intensitätsabnahme -unabhängig von dem Wechselwirkungsmechanismus zwischen Licht und Materie- durch das Lambert-Beer-Gesetz quantitativ beschreiben. Für die Intensität des durchgehenden Strahles I_t gilt dann:

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l) \qquad (1)$$

ε(λ) = stoffspezifischer λ-abhängiger Extinktionskoeffizient
c = Konzentration der mit dem Lichtstrahl wechselwirkenden Teilchen
l = Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe

Durch geeignete Wahl der Wellenlänge des einfallenden Lichtes lässt sich bei den meisten Systemen die Absorption vernachlässigen oder sie kann durch Messungen mit verschiedenen Probendicken extern bestimmt werden, so dass für die verbleibende Intensitätsabnahme des Primärlichtes nur die von den Teilchen des Systems in allen Richtungen des Raumes gestreute elektromagnetische Energie verantwortlich ist.

Das Phänomen der Lichtstreuung ist aus dem täglichen Leben bekannt: So beruht z.B. die blaue Farbe des Himmels darauf, dass die kurzwelligen (blauen) Anteile des weißen Sonnenlichtes von den Gasatomen bzw. -Molekülen der Erdatmosphäre am stärksten gestreut werden. Auch die Tatsache, dass man den Weg eines Lichtstrahles im Nebel oder durch eine verdünnte Emulsion von der Seite beobachten kann, ist auf die Streuung des Lichtes an kleinen Wassertröpfchen bzw. Latex-Partikeln zurückzuführen (Tyndall-Effekt).

Zur quantitativen Untersuchung der Streuung von sichtbarem Licht an Polymerlösungen bzw. Dispersionen werden grundsätzlich zwei verschiedene Messprinzipien angewendet:

a) Bei den Streulichtmessungen wird die Intensität $I_S(\theta)$ des von der Probe seitlich gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel (θ = Winkel zwischen Richtung des Primärstrahles mit der Intensität I_0 und der Verbindungslinie Probe Detektor) mit Hilfe von Streulichtphotometern untersucht. Die Messungen werden mit verdünnten Polymerlösungen durchgeführt und liefern Information über Molmasse M_w,Trägheitsradius R_G, 2.Virialkoeffizient A_2 und Gestalt der gelösten Polymermoleküle (siehe Versuch "Lichtstreuung").

b) Bei den Trübungs- oder Turbiditätsmessungen wird hingegen die Intensität des durch die Probe durchgehenden Strahles in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit gewöhnlichen

Spektralphotometern gemessen. Sie werden hauptsächlich zur Charakterisierung von Latexteilchen und ihrer Wechselwirkungen in Polymerdispersionen durchgeführt. Da bei der Turbiditätsmethode das Auftreten von Mehrfachstreuung im allgemeinen kein Problem darstellt, lässt sie sich auch auf technische Latices mit hohem Polymergehalt anwenden.

III.5.5.2 Grundlagen der Lichtstreuung

Im einfachsten Fall liegt eine Rayleigh-Streuung von sichtbarem Licht vor. Es handelt sich dabei um eine kohärente und elastische Streuung, d.h. Primärlicht und Streulicht stimmen in Frequenz und Phase überein, sie unterscheiden sich hingegen in Intensität, Fortpflanzungsrichtung und bei optisch anisotropen Molekülen im Polarisationszustand.

Der Mechanismus der Rayleigh-Streuung ist relativ einfach: Das elektrische Wechselfeld der einfallenden Lichtwelle führt durch Verschiebungspolarisation zu periodischen Ladungsverschiebungen in den Molekülen des Systems. Die induzierten schwingenden Dipole strahlen als "atomare Sender" Streulicht derselben Frequenz wie die Primärwelle in alle Richtungen des Raumes in Form einer Kugelwelle (näherungsweise) aus. Die abgestrahlte Streuwelle setzt sich aus der Summe aller Kugelwellen zusammen. Die von den einzelnen Molekülen (= Streuzentren) abgestrahlten Einzelwellen sind kohärent und können daher miteinander interferieren. Die Intensität des von einzelnen Atomen oder Molekülen gestreuten Lichtes ist von der Polarisierbarkeit α der Teilchen, der Wellenlänge λ und dem Polarisationszustand des Primärlichtes, vom Streuwinkel und vom Beobachtungsabstand r abhängig.

Allgemein betrachtet man in der Lichtstreuung das sogenannte Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$, das eine auf Probenvolumen und einfallende Intensität normierte Streuintensität (auch absolute Streuintensität oder reduzierte Intensität genannt) darstellt:

$$R(\Theta) = \frac{I_S(\Theta) r^2}{I_0 V_S} \qquad (2)$$

Hierbei stellt $I_s(\theta)$ die gestreute Intensität als Funktion des Streuwinkels dar, I_0 die Intensität des Primärlichtes, r der Abstand Probe–Detektor und V_s das effektive (vom Detektor "gesehenes") Streuvolumen. In der Praxis wird das Rayleigh-Verhältnis oft mit einem Standard mit bekanntem Rayleighverhältnis, z.B. Toluol, aus dem gemessenem Detektorsignal (DS) bestimmt:

$$R_{Probe}(\theta) = DS_{Probe}(\theta) \cdot \frac{R_{St}(90°)}{DS_{ST}(90°)} \cdot \sin(\theta) \qquad (3)$$

Bei der Lichtstreuung makroskopischer Systemen kann man verschiedene Grenzfälle betrachten:

III.5.5.2.a Ideales Gas

Die kleinen Moleküle (= Streuzentren) sind im Raum völlig regellos verteilt. Es kommt zu keiner Phasenbeziehung bzw. Interferenz zwischen den Streuwellen der einzelnen Moleküle: Die von einem Detektor bei einem gegebenen Streuwinkel gemessene totale Streuintensität des Gases ist durch die Summe der Streuintensitäten aller individueller Teilchen gegeben. Für die normierte Streuintensität $R(\theta)$ (= Rayleigh-Verhältnis) des Gases ergibt sich mit unpolarisiertem Primärlicht nach Rayleigh:

$$R(\Theta) = \frac{16\pi^4\alpha^2 N_M}{\lambda_0^4} \cdot \frac{1+\cos^2\Theta}{2} \qquad (4)$$

N_M = Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit (Teilchendichte)
(1+cos2θ)/2 : Korrekturfaktor für Streuversuche mit unpolarisiertem Primärlicht.

III.5.5.2.b Fehlerfreie ("perfekte") Kristalle:

Die individuellen Streuzentren sind in festen Positionen (auf Gitterplätzen) in regelmäßigen Abständen fixiert. Wenn die Wellenlänge des Lichtes viel größer ist als der Abstand zwischen den Streuzentren, so führt die 3D- Fernordnung gleicher Streuzentren zur destruktiven Interferenz zwischen den einzelnen Streuwellen (zu jedem Streuzentrum findet man ein zweites in einem solchen Abstand, daß die von ihnen ausgehenden Streuwellen beim Eintreffen im Detektor einen Gangunterschied von λ/2 aufweisen und sich gegenseitig auslöschen). Es wird kein Streulicht beobachtet, der Kristall erscheint optisch transparent (Unterschied zu den Bragg-Reflexen von Röntgenstrahlen an Kristallen!).

III.5.5.2.c Reine Flüssigkeiten und verdünnte Lösungen

Sie befinden sich bezüglich des Ordnungszustandes zwischen Gasen und kristallinen Festkörpern. Es kommt zu keiner vollständigen Auslöschung der Streuwellen wie bei Kristallen, Flüssigkeiten streuen das Licht mit meßbarer Intensität. Die Streuung von Flüssigkeiten läßt sich mit Hilfe der Fluktuationstheorie nach Smoluchowski deuten und berechnen:

Die Flüssigkeit besteht aus kleinen Volumenelementen ΔV (« λ_0). Die regellose thermische Bewegung führt zur zeitlichen und räumlichen Fluktuation der Teilchenzahl bzw. der Dichte im Volumenelement. Das bedeutet zugleich eine Fluktuation der Polarisierbarkeit Δα und damit auch der Streuintensität I_s der Volumenelemente. Im Zeitmittel streuen zwar alle Volumenelemente gleich intensiv, zu einem gegebenen Zeitpunkt streuen jedoch die einzelnen Volumenelemente mit unterschiedlicher Intensität, es kommt zu keiner vollständigen Auslöschung ihrer Streubeiträge durch destruktive Interferenz (bei Kristallen streuen alle Streuzentren stets mit gleicher Intensität !).

Die momentane Polarisierbarkeit eines Volumenelementes ist:

$$\alpha = \langle\alpha\rangle + \Delta\alpha \qquad (5)$$

$\langle\alpha\rangle$ = mittlere Polarisierbarkeit des Volumenelementes.

Analog zu Gl.(4) ist:

$$R(\Theta) \sim \alpha^2 = \left(\langle\alpha\rangle + \Delta\alpha\right)^2 = \langle\alpha\rangle^2 + \langle 2\langle\alpha\rangle\Delta\alpha\rangle + \langle(\Delta\alpha)^2\rangle \qquad (6)$$

$\langle\alpha\rangle^2$ ist für alle Volumenelemente gleich und nicht zu einer winkelabhängigen Streuung. Im thermodynamischen Gleichgewicht kommen positive und negative Abweichungen von $\langle\alpha\rangle$ gleich häufig vor. Aus diesem Grund ist das Ensemblemittel $\langle\Delta\alpha\rangle = 0$. Der einzige nicht verschwindende Term ist $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle$ (= Zeitmittel für ein Volumenelement bzw. Ensemblemittel über alle Volumenelemente). Die Streuintensität eines jeden Volumenelementes ist daher dem mittleren Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeit $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle$ proportional.

Bei reinen Flüssigkeiten sind für die resultierende Streuintensität nur Dichtefluktuationen verantwortlich. Dabei ist $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle$ dem mittleren Schwankungsquadrat der Dichte $\langle(\Delta\rho)^2\rangle$ proportional. Wie Einstein über statistisch thermodynamische Betrachtungen gezeigt hat, ist $\langle(\Delta\rho)^2\rangle$ eines jeden Volumenelementes der isothermen Kompressibilität $\beta=-(1/V)\cdot(\partial V/\partial p)_T$ (p= hydrostatischer Druck) der Flüssigkeit proportional:

$$\langle(\Delta\alpha)^2\rangle \sim \langle(\Delta\rho)^2\rangle = k\cdot T\cdot\rho^2\cdot\beta / \Delta V \qquad (7)$$

In Lösungen treten zu den Dichteschwankungen des Lösungsmittels noch Konzentrationsschwankungen Δc der gelösten Substanz hinzu, die ebenfalls $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle$ beeinflussen. Die Konzentrationsfluktuationen liegen bei Polymerlösungen meist um Größenordnungen höher als die Dichtefluktuationen. Anwendung der Fluktuationstheorie auf die Konzentrationsschwankungen in einem flüssigen Zweikomponentensystem ergibt nach Debye:

$$\langle(\Delta\alpha)^2\rangle \sim \langle(\Delta c)^2\rangle = kTc(dc/d\Pi)_{T,\mu_T} / \Delta V \qquad (8)$$

Π : osmotischer Druck

$(dc/d\Pi)_{T,\mu_0}$: isotherme osmotische Kompressibilität

Die Änderung der Polarisierbarkeit kann entweder durch die messbare Änderung der Dielektrizitätskonstante oder der experimentell noch leichter zugänglichen Änderung des Brechungsindex n ausgedrückt werden, d.h. durch (dn/dρ) bei den Dichte- bzw. (dn/dc) bei den Konzentrationsfluktuationen.

Mitwirkung beider Fluktuationen im System ergibt zunächst für die Polarisierbarkeit:

$$\langle(\Delta\alpha)^2\rangle \sim n_0^2\cdot(dn/d\rho)^2\cdot\langle(\Delta\rho)^2\rangle + n_0^2\cdot(dn/dc)^2\cdot\langle(\Delta c)^2\rangle \qquad (9)$$

n_0, n = Brechungsindex des Lösungsmittels bzw der Lösung

Nach Berücksichtigung der verschiedenen Vorfaktoren (siehe Gl.(4)) erhält man schließlich für die normierte Streuintensität pro Volumeneinheit eines flüssigen Zweikomponentensystems mit vertikal polarisiertem Primärlicht:

$$R(\Theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} n_0^2 RT\,[(dn/d\rho)^2\beta\rho^2 + (dn/dc)^2 c(dc/d\Pi)_{T,\mu_0}] \qquad (10)$$

III.5.5.2.d Streuung kleiner Teilchen in verdünnter Lösung

Wenn die gelösten Polymermoleküle so klein sind, dass auch der größte Abstand zwischen zwei Streuzentren innerhalb des Moleküls sehr klein gegen □0 ist (D<<□0), dann kommt es zu keinem Gangunterschied und auch zu keiner destruktiven Interferenz ihrer Streuwellen. Die intramolekulare Interferenz kann vernachlässigt werden, die von einem Molekül gestreute Intensität ist nahezu gleich der Summe der von allen Atomen des Moleküls gestreuten Intensitäten (das ganze Molekül ist ein Punktstrahler). Das Rayleigh-Verhältnis ist bei solchen Systemen vom Streuwinkel unabhängig. Bei kleinen Konzentrationen (□ 1%) kann die aus Dichteschwankungen resultierende Streuintensität ganz der des reinen Lösungsmittels zugeordnet werden.

Den Streubeitrag des gelösten Polymers (Pol) erhält man, wenn man die Streuintensität des Lösungsmittels (Lm) von der der Polymerlösung bzw. der kolloidalen Lösung (Ls) abzieht:

$$\begin{aligned} R(\Theta)_{Pol} &= R(\Theta)_{Ls} - R(\Theta)_{Lm} \\ &= \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} n_0^2 RT\,(dn/dc)^2 c(dc/d\Pi)_{T,\mu_0} \end{aligned} \qquad (11)$$

Nach einem Vorschlag von Debye schreibt man Gl.(11) in reziproker Form. Mit der Einführung des optischen Kontrastfaktors K (für vertikal polarisiertes Primärlicht):

$$K = [4\pi^2/(\lambda_0^4 N_A)]\, n_0^2 (dn/dc)^2 \qquad (12)$$

lässt sich Gl.(11) wie folgt schreiben:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\Pi}{dc}\right)_{T,\mu_0} \qquad (13)$$

Mit der bekannten Virialgleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes (siehe III.5.2 Viskosimetrie) erhält man:

$$\Pi = RTc\,[\,(1/M_n) + A_2c + A_3c^2 + ...] \qquad (14)$$

erhält man für polydisperse Polymere mit vertikal polarisiertem Primärlicht:

$$Kc/R(\Theta) = (1/M_w) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \ldots \qquad (15)$$

A_2 / A_3 = 2. / 3. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes

Bei kleineren kolloidalen Teilchen, für die R(θ) winkelunabhängig ist, ist die Streuintensität daher nur vom Kontrastfaktor K und von einer rein thermodynamischen Funktion $(1/RT)(d\Pi/dc)_{T,\mu_0}$ (osmotischer Modul) bestimmt.

Für unendliche Verdünnung gilt:

$$R(\Theta)_{c=0} = KcM_w \qquad (16)$$

III.5.5.2.e Streuung größerer Moleküle oder Teilchen in hoher Verdünnung

Wird Licht an größeren Teilchen (Durchmesser zwischen $\lambda_0/20$ und $\lambda_0/2$) gestreut, so bleiben die thermodynamischen Relationen, die für die Lösungen kleinerer Moleküle abgeleitet wurden, unverändert gültig. Die bei kleinen Molekülen winkelunabhängige Streuintensität zeigt bei großen Teilchen jedoch eine für die Form des Teilchens charakteristische Winkelabhängigkeit. Diese Winkelabhängige Funktion wird auch als Formfaktor P(q) bezeichnet.

Entscheidend für die Streuintensität ist, dass bei größeren Molekülen der Abstand zwischen zwei Streuzentren (Atomen) innerhalb eines Moleküls so groß werden kann, dass die von ihnen ausgehenden Streuwellen beim Eintreffen im Detektor einen merklichen Gangunterschied aufweisen und miteinander interferieren ("**intramolekulare Interferenz**").

Die Gründe für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität werden aus Abb.34 ersichtlich:

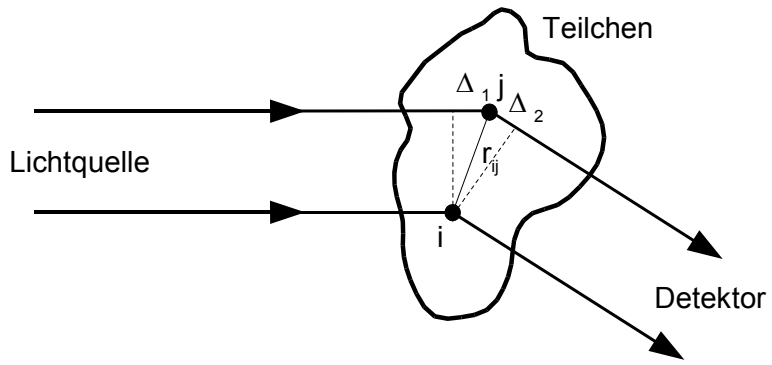


Abb.34: Die Phasenverhältnisse bei zwei an den Streuzentren i und j gestreuten Wellen

Hier sind zwei Streuzentren i und j (= Atome) mit dem Abstand r_{ij} aus einem großen Teilchen herausgegriffen. Zwischen den beiden gestreuten Wellen besteht beim Eintreffen am Detektor eine Phasendifferenz, die durch die Summe $(\Delta_1 + \Delta_2)/\lambda$ bestimmt ist, wobei λ die Wellenlänge in der Lösung ist. Diese Wellenlänge ist kürzer als die Wellenlänge im Vakuum und hängt mit dem Brechungsindex n der Lösung über $\lambda=\lambda_0/n$ zusammen. Aus der Abbildung ist unmittelbar zu entnehmen, dass der Gangunterschied von dem Abstand r_{ij} und vom Streuwinkel abhängt und für

θ = 0 verschwindet ("Vorwärtsstreuung"). Bei Gangunterschieden zwischen 0 und π/2 (= maximaler Gangunterschied) treten Interferenzen auf, die das Streulicht um so stärker schwächen, je größer der Gangunterschied ist. Bei der Streuung an Teilchen in Lösung ist noch zu berücksichtigen, dass die Partikel infolge der Temperaturbewegung (Rotationsdiffusion) jede Orientierung im Raum annehmen können. Es ist daher der Mittelwert der Streuintensität über alle Orientierungen zu berechnen. Für die gemittelte Streuintensität eines Streupaares folgt:

$$I_{ij}(q) \sim \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \qquad (17)$$

wobei q der Betrag des Streuvektors ist:

$$q = \frac{4\pi n \sin(\Theta/2)}{\lambda_0} \qquad (18)$$

Für verdünnte Systeme kann näherungsweise $n = n_o$ gesetzt werden.

Die gesamte von einem Teilchen ausgehende Streuintensität $I_0(q)$ resultiert aus der Summe über alle Streupaare im Teilchen:

$$I_0(q) = \sum_i^{N_{SZ}} \sum_j^{N_{SZ}} \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad ; \quad I_0(q=0) = N_{SZ}^2 \qquad (19)$$

N_{SZ} = Zahl der Streuzentren im Teilchen

Gl.(19) gilt allgemein für alle elastischen Streuphänomene und ist daher nicht auf die Lichtstreuung beschränkt. In der angegebenen Form wurde sie von Debye (1915) abgeleitet.

Zur Vergleichbarkeit verschiedener Teilchenformen wird der Formfaktor P(q) ("Particle Scattering Factor") eingeführt, da diese Größe nur noch von der Form des Teilchens und nicht mehr von seinem Kontrast und der Zahl der Streuzentren abhängt:

$$P(q) = \frac{I_0(q)}{I_0(q=0)} \qquad (20)$$

Der bei q=0 auf den Wert 1 normierte Formfaktor nimmt mit zunehmenden Streuwinkel gleichmäßig ab, wie es Abb.35 am Beispiel einer Polymerkette in Lösung exemplarisch zeigt:

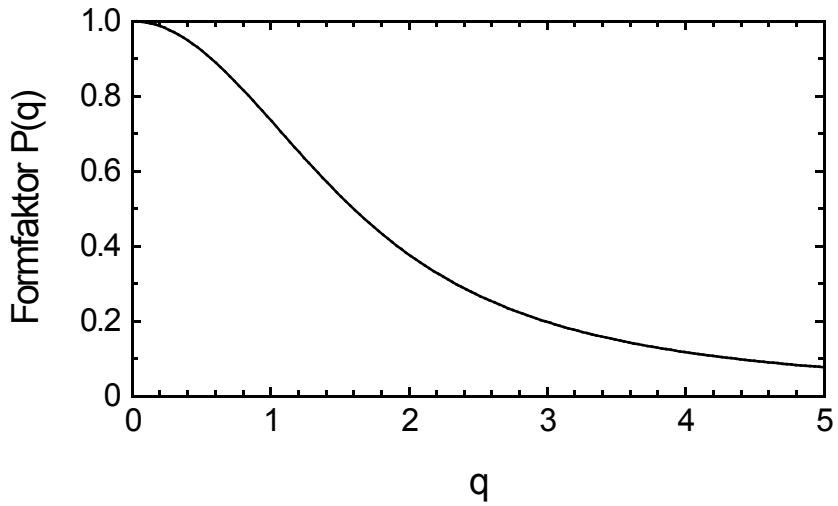


Abb.35: Schematischer Verlauf des Formfaktors einer Polymerkette als Funktion des Streuvektors

Für das Rayleighverhältnis (=Streuintensität) größerer Teilchen in stark verdünnter Lösung erhält man analog zu dem Fall sehr kleiner Objekte(siehe Gl.(16), S.109):

$$R(q)_{c=0} = K \cdot c \cdot M \cdot P(q) \qquad (21)$$

Entwickelt man in Gl(19) die Sinusfunktion in eine Potenzreihe, was für $q^*r_{ij}<<1$ zulässig ist, so erhält man für den Formfaktor P(q) die sogenannte Zimm'sche Näherung:

$$P(q) \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{3}q^2 R_G^2 \pm \ldots} \approx 1 - \frac{1}{3}q^2 R_G^2 \qquad (22)$$

mit dem sogenannten Gyrationsradius R_G eines Teilchens [s. III.2 Kettenkonfiguration in Lösung]. Der Gyrationsradius ist ein Maß für die Ausdehnung des Teilchens, z.B. einer Polymerkette, in Lösung. Er entspricht dem aus der Mechanik bekannten Trägheitsradius eines Objektes.

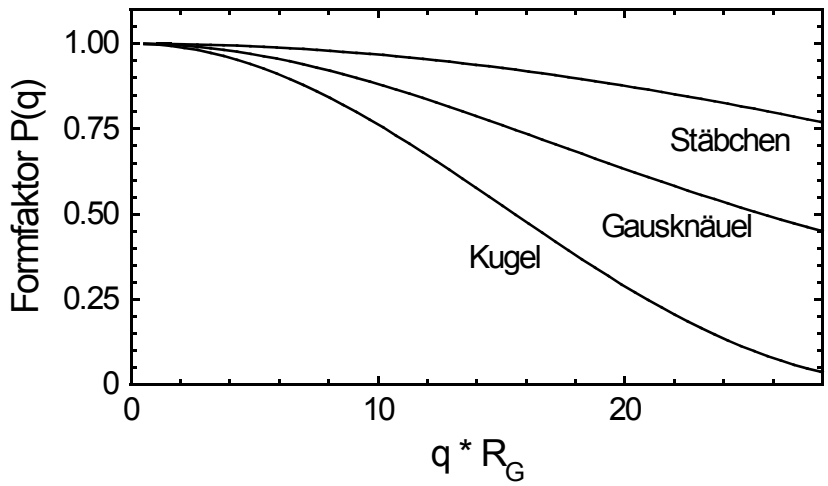


Abb.36: Qualitativer Verlauf des Formfaktors für verschiedene Objekte als Funktion von q^*R_G .

Eine Auftragung von P(q) gegen q ergibt je nach Teilchenform verschiedene Kurven, die jedoch alle in einen gemeinsamen Anfangsteil (siehe Gl.(22)) einmünden. Für q^*R_G <<1 müssen die Streukurven übereinstimmen.

Dies ist für kleine q-Werte tatsächlich der Fall, wie Abb.36 für die Objekte Kugel, Knäuel und Stäbchen demonstriert. Dies ermöglicht die in der Praxis oft verwendete Größenbestimmung mit Hilfe des Zimmdiagramms (s. III.2.4.2.h) bei unbekannter Teilchenform. Hierzu wird normalerweise als Grenze der Gültigkeit der Näherung oft die weniger strenge Bedingung q^*R_G <1 verwendet, die für die meisten Teilchenformen auch ausreicht. Nur bei sehr anisometrischen Teilchenformen (z.B. Stäbchen) Muss die strenge Bedingung erfüllt sein.

III.5.5.2.f Einfluss der Polydispersität auf die Streuung

Da polymere Systeme nie als streng monodisperse Systeme, d.h. mit exakt übereinstimmender Größe vorliegen, muss man auch den Einfluss der Polydispersität auf die Streuintensität betrachten. Für ausreichend verdünnte Systeme lässt sich zeigen, dass die Streuintensität oder das Rayleighverhältnis eines polydispersen Systems durch einfache Summation über die Streuintensitäten der einzelnen Teilchengrößen erhalten werden kann:

$$R_{Pol}(q)_{c=0} = K \cdot \sum_i c_i \cdot M_i \cdot P_i(q) \qquad (23)$$

Die Überlagerung der Streuintensität verschieden großer Teilchen vermindert eine evtl. Struktur in der Streukurve, wie folgendes Beispiel der harten Kugeln demonstiert:

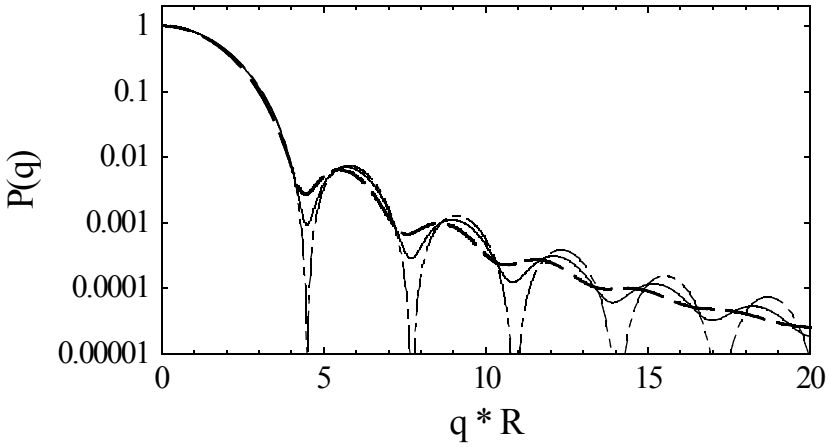


Abb.37 P(q) für homogene Kugeln als Funktion der Polydispersität. Standardabweichungen der Größenverteilung betragen 0% (monodispers), 6% und 12% des Durchmessers.

Nicht immer sind die Auswirkungen der Polydispersität so stark wie im Fall homogener Kugeln. Zeigen die Streukurven keine ausgeprägte Struktur wie z.B. die Streukurven von gelösten Polymeren (siehe Abb.35), so sind die Auswirkungen nicht auf den ersten Blick erkennbar.

Für das polydisperse Rayleighverhältnis ergibt sich:

$$R_{Pol}(q)_{c=0} = K \cdot c_{Gesamt} \cdot M_w \cdot P_Z(q) \qquad (24)$$

mit M_w dem Gewichtsmittel der Molmasse (III.1.2) und dem Z-Mittel des Formfaktors. Somit erhält man auch das Z-Mittel des Gyrationsraduis (s. Gl.(22),(31)). Diese Mittelwerte sind folgendermaßen definiert (siehe auch III.1.2):

$$\begin{aligned} P_Z(q) &= (\sum_i P_i(q) m_i M_i) \ / \ \sum_i m_i M_i \\ \langle R_G^2 \rangle_Z &= (\sum_i \langle R_G^2 \rangle_i m_i M_i) \ / \ \sum_i m_i M_i \end{aligned} \qquad (25)$$

Die wichtigste Auswirkung der Polydispersität ist also, dass die Lichtstreuung wie jede Analysemethode nur Mittelwerte, und zwar je nach Größe verschiedene Mittelwerte liefert. Die Indices, die die Art des Mittelwertes kennzeichnen, werden in der Praxis üblicherweise weggelassen, da bekannt ist, welche Methode welche Mittelwerte liefert.

III.5.5.2.g Streuung größerer Teilchen in konzentrierten Lösungen

Das Streuverhalten wird komplizierter bei Polymerlösungen mittlerer und höherer Konzentration sowie bei Lösungen linearer Polyelektrolyte in polaren Lösungsmitteln geringer Ionenstärke.

Zusätzlich zur intramolekularen Interferenz aufgrund der Teilchengröße und Form (auch Formfaktor genannt kommen jetzt noch Einflüsse der Teilchen untereinander zum tragen. Es kommt somit zu Interferenzen von Streuwellen, die von zwei verschiedenen Makromolekülen ausgehen (intermolekulare Interferenz, auch "**interparticle scattering factor**").

Die daraus resultierende Winkelabhängigkeit wird durch den (statischen) Strukturfaktor S(q,c) der Lösung beschrieben. Völlig ungeordnete Systeme besitzen keinen Strukturfaktor (siehe auch), d.h. S(q,c)=1. Nur wenn aufgrund der Konzentration oder von Wechselwirkungskräften (z.B. elektrostatisch) eine Ordnung entsteht, resultiert ein Effekt auf die Streuintensität, also ein nicht verschwindener Strukturfaktor S(q,c).

Es lässt sich zeigen, dass der Strukturfaktor als multiplikativer Faktor zur Gl.(21) bzw. zur Gl. (16) hinzukommt. Hiermit ergibt sich als allgemeine Grundgleichung elastischer Streuphänomene wie z.B. der Lichtstreuung:

$$\mathbf{R(q) = K \cdot c \cdot M_w \cdot P(q) \cdot S(q,c)} \qquad (26)$$

Der Strukturfaktor lässt sich aus der Paarverteilungsfunktion g(r) berechnen:

$$S(q,c) = 1 + 4\pi \frac{N_T}{V} \int_0^\infty [g(r)-1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 \, dr \qquad (27)$$

N_T : Zahl der Latexteilchen im Volumen V

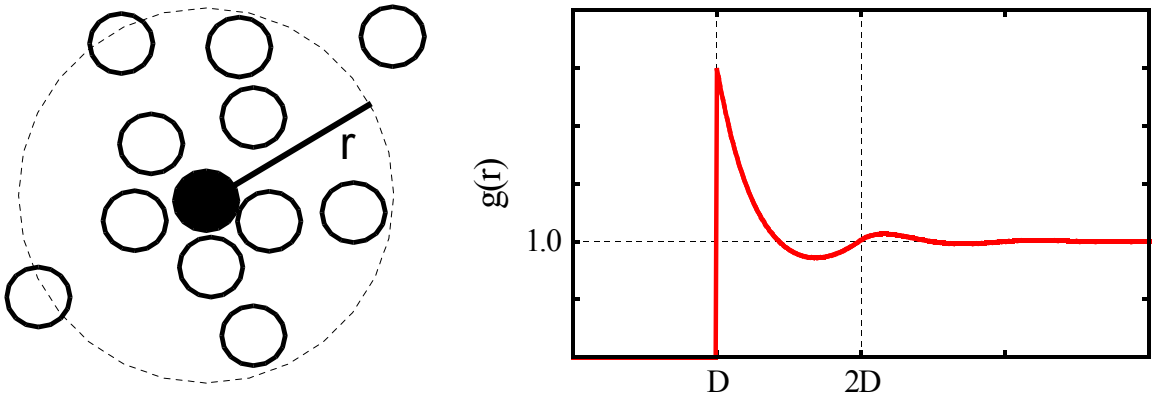


Abb.38: Schematische Bedeutung der Paarkorrelationsfunktion (links), Beispiel für eine Lösung von kugelförmigen Molekülen (rechts): Nahordnung liegt vor, die weitere Ordnung (Fernordnung) verschwindet schnell.

Wie in Abb.38 dargestellt, beschreibt die Paarverteilungsfunktion g(r) die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Teilchen im Abstand r von einem Ausgangsteilchen anzutreffen. Diese Funktion beschreibt also die vorliegende Anordnung der Teilchen in der Lösung/Suspension.

Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion stellt im allgemeinen ein sehr komplexes Problem der statistischen Thermodynamik dar. Die Grundlage der Berechnung bildet hierbei normalerweise das Wechselwirkungspotential V(r) zwischen den Teilchen.

Der Strukturfaktor, der sich aus der Paarkorrelation durch Fouriertransformation ergibt (siehe Gl.(27), beschreibt daher, wie bereits erwähnt, den Einfluss der bestehenden Anordnung der Moleküle/Teilchen in der Lösung auf die Streuintensität.

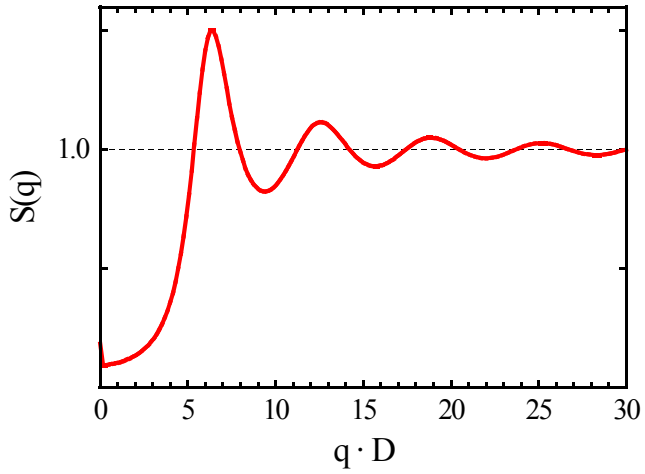


Abb.39:

Strukturfaktor einer Emulsion von kugelförmigen Teilchen.
(Berechnet aus der Paarkorrelationsfunktion g (r) aus Abb.38).

Die Berechnung des Strukturfaktors ist natürlich ebenso wie die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion ein komplexes Problem. Für viele Experimente genügt es jedoch, eine einfache Näherung für den Strukturfaktor zu verwenden. Beispiele hierfür sind verdünnte harte Kugeln in Lösung und die für Lichtstreuung allgemein verwendete Näherung der Virialentwicklung :

Bei kleinen Streuvektoren läßt sich S(q,c) als Reihenentwicklung darstellen:

$$S(q,c) = S(0,c) + \alpha(c) \cdot q^2 \qquad (28)$$

$$S(0,c) = \lim_{q \to 0} S(q,c) = kT \left(\frac{dN_M}{d\Pi} \right)_{T,\mu_0} = \frac{RT}{M_n} \left(\frac{dc}{d\Pi} \right)_{T,\mu_0} \qquad (29)$$

N_M : die Teilchenzahldichte; c : Massenkonzentration

Π: Osmotischer Druck

Die Vorwärtsstreuung (experimentell direkt nicht messbar, erhältlich durch Extrapolation auf q→0, d.h. auf θ→0) ist für beliebige Teilchengrößen und -Arten allein durch den Kehrwert der osmotischen Kompressibilität gegeben und daher rein thermodynamischen Ursprungs.

Dies ermöglicht auch die allgemein in der Lichtstreuung verwendete Näherung der Virialentwicklung zur Beschreibung des Strukturfaktors. Mit Hilfe der Virialentwicklung des osmotischen Drucks (s. III.5.3 Osmometrie, III.5.5 Lichtstreuung, Gl.(14)) erhält man:

$$S(0,c) \approx \frac{RT}{M_n} \cdot \frac{1}{RT\left(\frac{1}{M_n} + 2\,A_2\,c + A_3\,c^2 \ldots\right)} \approx \frac{1}{1 + 2\,A_2\,M_w\,c} \approx 1 - 2\,A_2\,M_w\,c \qquad (30)$$

Für kleine Teilchen ist diese Näherung winkelunabhängig gültig, für große Teilchen, muss zuerst eine Extrapolation für q→0 erfolgen, wie es in der Zimm'schen Auftragung im folgenden Kapitel auch durchgeführt wird.

III.5.5.2.h Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung

Die Zimm'sche Näherung beruht auf zwei wichtigen Bedingungen: kleine Konzentrationen und kleine Streuvektoren. Diese beiden Bedingungen ermöglichen eine radikal vereinfachte Theorie und eine einheitliche Behandlung unabhängig von der Form der untersuchten Teilchen:

Da die Lichtstreuung i.a. bei sehr kleinen Konzentrationen durchgeführt wird, kann normalerweise die Viralentwicklung des osmotischen Druckes für den Strukturfaktor (s. Gl.(29,30)) verwendet werden. Hiermit ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der gesamten Streuintensität:

$$\frac{c}{R(q,c)} = \frac{1}{R(q,c=0)} + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + \ldots \qquad (31)$$

Hiermit ergibt sich ein einfacher Test für die Konzentrationsabhängigkeit: Eine Auftragung nach Gl. 31 für einige Streuwinkel zeigt direkt, ob eine lineare oder eine höhere Abhängigkeit von der Konzentration vorliegt, was die Anwendung eines Zimmdiagramms deutlich erschweren würde. Gleichzeitig stellt Gleichung 31 den allgemeinen Weg der Konzentrationsextrapolation dar, das Zimmdiagramm entspricht dem analogen Spezialfall der rein linearen Abhängigkeit.

Bei kleinen Streuvektoren weisen sämtliche Teilchen unabhängig von ihrer Form die gleiche Winkelabhängigkeit (d.h. den gleichen Formfaktor P(q)) auf, die nur von dem Gyrationsradius R_G abhängt. Die hierfür notwendige Bedingungen $q*R_G<<1$ (in der Praxis meist $q*R_G<1$, für nicht extrem anisometrische Teilchenformen ausreichend) ist in der Lichtstreuung aufgrund der großen Wellenlänge (~600nm) in der Regel erfüllt, womit der Formfaktor im Bereich der Lichtstreuung durch die Reihenentwicklung nach dem Gyrationsradius beschreiben werden kann.

Beschränkt man sich jeweils auf den linearen Term der Reihenentwicklung und setzt diese in die grundlegende Gleichung der Streuung (Gl.(26)) ein, so ergibt sich die Debye-Zimm-Gleichung:

$$\frac{Kc}{R(q)} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_w}\frac{\langle R_G^2\rangle}{3}q^2 + 2A_2c + \ldots \qquad (32)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des inversen Rayleighverhältnisses von Konzentration c und Streuvektor q.

Wie Gl.(32) zeigt, ergibt sich sowohl für den Grenzfall verschwindender Konzentration ($c\to 0$) als auch für den Grenzfall verschwindender Streuwinkel ($q\to 0$) eine lineare Abhängigkeit für das inverse Rayleighverhältnis, die sogar beide die gleich Ordinate aufweisen:

$$\left(\frac{Kc}{R(q)}\right)_{c\to 0, q\to 0} = \frac{1}{M_w} \qquad (33)$$

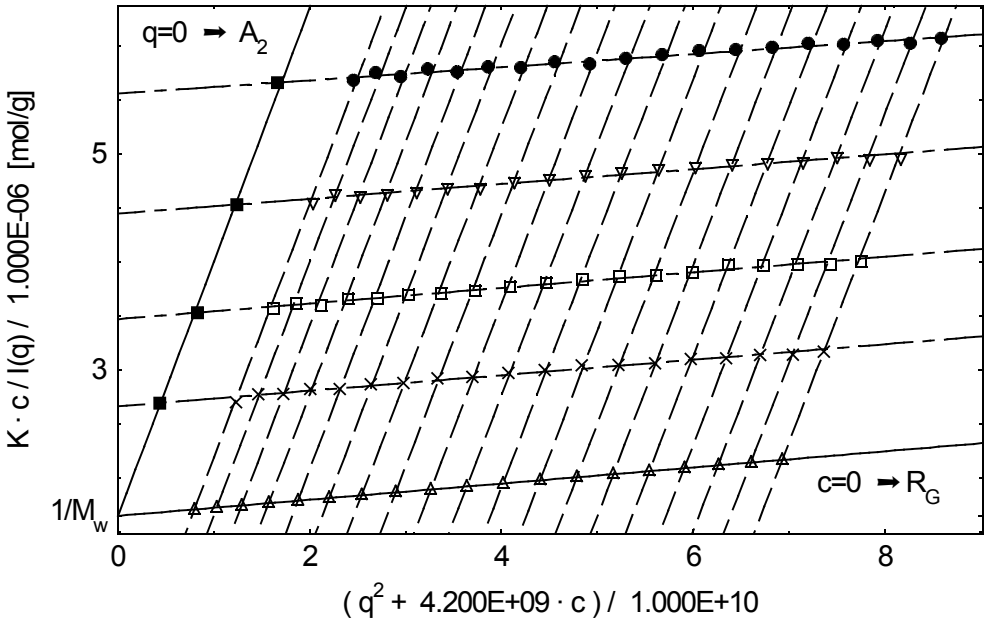


Abb.40: Zimm-Diagramm eines technischen Polystyrols in Toluol aus vier Konzentrationen (● ▽ □ ×). Diese werden extrapoliert ($q\to 0$: ■; $c\to 0$: △), aus diesen Extrapolationskurven dann durch lineare Regression M_w, R_g und A_2 bestimmt.

Diese Abhängigkeiten macht sich die übliche Methode der Auswertung mit Hilfe eines Zimm-Diagramms zunutze. Zur Bestimmung des Molekulargewichts und des Gyrationsradius wird das Rayleigh-Verhältnis des gelösten Polymers bei einer gegebenen Wellenlänge des Primärlichtes in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel ("winkelaufgelöste Lichtstreuung") und von der Polymerkonzentration mit Hilfe eines Streulichtphotometers gemessen. In dem sogenannten Zimm-Plot (Abb.40) wird dann Kc/R(q) gegen q^2 + kc aufgetragen, wobei k ein frei wählbarer Skalierungsfaktor ist.

In dieser Auftragung werden im Idealfall aus den Messkurven quasi parallel laufende Kurven, für jede Konzentration eine Kurve (Abb.40: 4 Kurven mit je 19 Messwerten), die die q-Abhängigkeit von Kc/R(q) für die jeweilige Polymerkonzentration c beschreiben.

Zur Bestimmung von Mw , $\langle R_G^2 \rangle_Z$ und A_2 ist nach Gl.(32) eine Extrapolation der Messdaten auf c→0 und q→0 und eine nachfolgende lineare Regression der beiden extrapolierten Datensätze erforderlich :
Die für verschiedene c erhaltenen Messkurven (als Funktion von q) werden auf q→0 extrapoliert: Die erhaltenen Punkte (Abb.40: 4 mal ■) ergeben dann die c-Abhängigkeit von Kc/R(q) für q=0. Aus der Steigung dieser Extrapolationsgerade erhält man dann den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2.
Dann muss man die Extrapolation für c→0 durchführen. Hierzu nimmt man die bei den einzelnen Konzentrationen gemessenen Streukurven als Funktion von q (Abb.40: 4 Kurven mit je 19 q-Werten) und sortiert diese um, so dass man für jeden q-Wert die Streuintensität als Funktion der Konzentration erhält (in Abb.40 entspräche dies 19 Meßkurven mit jeweils 4 c-Werten). Diesee bei verschiedenen Streuwinkeln gemessenen c-Abhängigkeiten werden auf c→0 extrapoliert: Die erhaltenen Punkte ergeben dann die q-Abhängigkeit von Kc/R(q) für c = 0. Aus der Steigung dieser Extrapolationskurve erhält man wiederum das Z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius $\langle R_G^2 \rangle_Z$.

Somit kann man in einem einzigen Diagramm eine doppelte Extrapolation durchführen und die gewünschten Werte M_W, $\langle R_G^2 \rangle_Z$ und A_2 erhalten. Bei polydispersen Präperaten sollte man beachten, dass das Zimmdiagramm das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes und das Z-Mittel des Trägheitsradius liefert
[s. III.1.2 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades].

Literatur zur Lichtstreuung

- M. Kerker: „The scattering of light and other electromagnetic radiation“, Academic Press, New York (1969)
- W.Brown: „Light Scattering, Principles and Development“, Clarendon Press Oxford (1996)
- J.W. Jansen, C.G. de Kruif and A. Vrij, J. Colloid Sci., 114, 492 (1986)
- M.H.G.M. Penders, and A. Vrij, J. Chem. Phys., 93, 3704 (1990)
- H. Lange, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 223, 24 (1968);
- Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. E20/1, 820 (1994).

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

III.5.6 Gelpermeationschromatographie (GPC)

III.5.6.1 Chromatographisches System und Trennmechanismus

Die GPC -auch als SEC („Size Exclusion Chromatography“) bezeichnet- ist ein chromatographisches Verfahren, bei dem die Trennung eines Stoffgemisches nach der Teilchengröße, genauer nach dem hydrodynamisch effektiven Radius Rh der Moleküle erfolgt. Hierbei wird für beliebige Molekülgestalten und –strukturen eine für das Lösungsmittel (LM) impermeable hydrodynamisch äquivalente Kugel als Teilchenmodell angenommen (siehe auch die Transportprozesse Viskosität, Diffusion und Sedimentation). Das hydrodynamisch effektive Volumen der Moleküle ergibt sich dann nach $v_h = 4\pi/3\ R_H^3$.

Die GPC stellt das z.Zt. wichtigste Verfahren zur schnellen routinemäßigen Bestimmung der Molmassenverteilung (MWD) von synthetisch hergestellten Polymeren in Forschung und Technik dar. Die zur Trennung verwendete Kolonne (Trennsäule) wird mit feinkörnigem Granulat eines vernetzten gequollenen Polymers, des Gels gefüllt (= „stationäre Phase“). Die Porosität des Gels ist durch den Vernetzungsgrad des Gelmatrix bildenden Polymers und durch die Solvatationskraft des Elutionsmittels (zugleich LM für das zu trennende Polymergemisch) gegeben. Porengröße und. –verteilung des Gels müssen mit der Molekülgröße bzw. –verteilung des zu untersuchenden Polymers vergleichbar sein.

Die Kolonne wird mit einem stetigen Strom vom Elutionsmittel gespült (= „mobile Phase“). Die Probe (verdünnte Lösung des Polymers im Elutionsmittel) wird als schmale Zone vor dem Eingang der Kolonne in den Strom des Elutionsmittels eingeschleust. Bei einem uneinheitlichen (polydispersen) Polymer treten zuerst die höhermolekularen und zuletzt die niedermolekularen Komponenten aus der Kolonne, m.a.w. größere Moleküle erfordern ein kleineres, kleinere ein größeres Elutionsvolumen. Die nach der Molekülgröße getrennten Komponenten werden nach Verlassen der Trennsäule in einem oder mehreren Detektoren quantitativ erfasst.

Als Elutionsvolumen $V_{e,}$ einer Probe (auch „Retentionsvolumen“ $V_{R,}$) bezeichnet man das LM-Volumen, das zwischen Injektion der Probe und ihrem Erscheinen im Detektor mit maximaler Konzentration durch die Trennsäule fließt. Oft wird das Verweilen einer Substanz in der Kolonne durch ihre Retentionszeit t_R bemessen. Ein mit den experimentellen Beobachtungen am besten zu vereinbarender Trennmechanismus läßt sich mit dem Konzept vom sterischen Ausschluß, d.h. mit der Annahme von molekülgrößenabhängigen Zugänglichkeit einzelner Porenbereiche im Gel beschreiben: Demnach sollten die Moleküle des aufzutrennenden Stoffgemisches umso mehr in die Poren des Gels hineindiffundieren können, je kleiner sie sind. Die Verhätnisse lassen sich an einer elektronenmikroskopischen Aufnahme eines Polystyrol-Gels verdeutlichen, wobei das Verhalten verschieden großer PMMA-Moleküle (als äquivalente Kugel mit verschiedenen hydrodynamischen Durchmessern d_h dargestellt) im Vergleich erkennbar wird [siehe Abb.41].

Die größten Moleküle der Sorte a passen in keine Poren des Gels, sie sind vom Gel-Inneren völlig ausgeschlossen („Exclusion“). Um einen Grenzwert für das Molgewicht anzugeben, oberhalb dem die Moleküle vom Gel ausgeschlossen werden, hat man die sog. Ausschlußgrenze M_{lim} eingeführt (sinnvoller ist natürlich die Angabe eines entsprechenden Grenzwertes für den hyrodynamischen Radius $R_{h,lim}$ der Moleküle). Die kleinsten Moleküle d können hingegen in praktisch alle –auch die kleinsten- Poren des Gels hineindiffundieren („Totale Permeation“). Um eine untere Grenze der Molmasse festzulegen, unterhalb der die Moleküle in alle Poren des Gels eindringen können, wurde die sog. Trennschwelle M_{Trenn} eingeführt ($R_{h,Trenn}$).

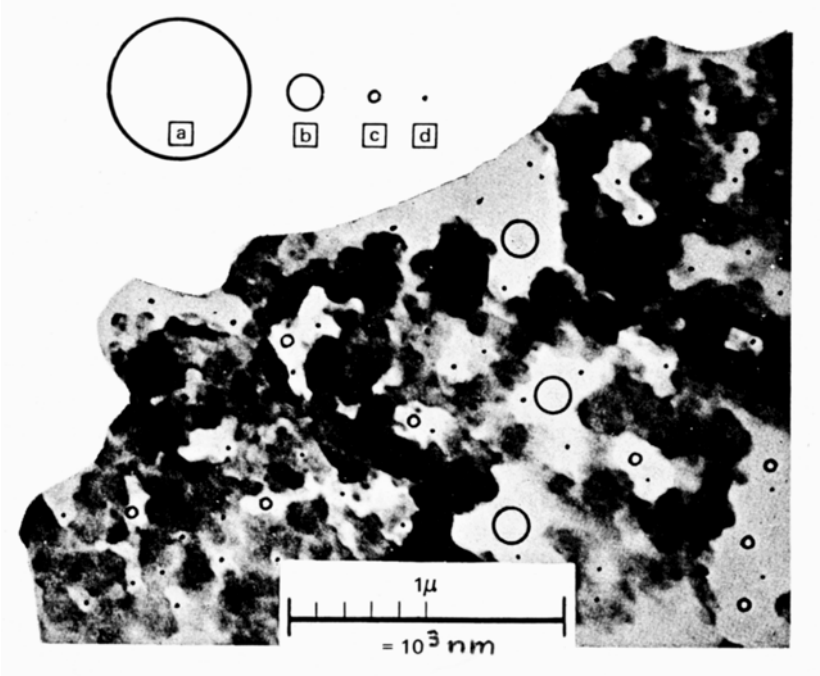


Abb.41 EM-Aufnahme von einem hoch vernetztem PS-Gel, das durch vernetzende Copolymerisation von 30% Styrol, 10% Divinylbenzol in Anwesenheit von 30% eines Verdünners (Mischung von Diethylbenzol und Isoamylalkohol 20/80) hergestellt wurde (nach K.H. Altgelt und J.C. Moore); dunkel: Gelmatrix, hell: Poren. Zum Vergleich: vier Molekülgrößen (PMMA-Fraktionen) mit M / d_h : $6x10^7$ / 500nm (a), $5x10^6$ / 117nm (b), $5x10^5$ / 32nm (c) und $5x10^4$ / 13nm (d).

Die Moleküle b und c können je nach ihrer Größe mehr oder weniger gut in die Poren des Gels eindringen, für sie ist ein molekülgrößenabhängiger Anteil des gesamten Porenvolumens zugänglich („Selective Permeation“, Molmassen im Trennbereich).

Da bei der Elution das LM nur zwischen den Gelkörnchen strömt, werden die sehr großen –sich nur außerhalb des Gels aufhaltenden- Moleküle schneller durch die Kolonne transportiert, als die sich mit der ruhenden Gelphase im Permeationsgleichgewicht befindlichen kleineren. Die mittlere Verweilszeit von Molekülen im Gel ist wiederum um so größer, je größer das für sie jeweils zugändliche Porenvolumen ist, d.h. je kleiner sie sind. Da die Moleküle während des Verweilens im Gelinneren durch das -nur außerhalb des Gels- strömende Elutionsmittel nicht weiter transportiert werden, verlassen sie die Kolonne um so später, je kleiner ihr hydrodynamischer Radius ist.

Beim reinen GPC-Mechanismus spielen spezifische energetische Wechselwirkungen zwischen stationärer Gelphase und -im Elutionsmittel- gelösten Substanzen wie Adsorption oder Absorption keine Rolle; Der Trenneffekt ist rein entropischer Natur.

III.5.6.2 Volumenverhältnisse in der Gelpackung

Das totale Volumen V_t einer Gelpackung setzt sich aus folgenden drei Beiträgen zusammen:

$$V_t = V_o + V_i + V_m$$

V_o = Äußeres Volumen (unbesetztes freies Volumen zwischen Gelkörnchen);
V_i = Inneres Volumen (gesamtes Porenvolumen innerhalb aller Gelpartikel);
V_m= Matrix-Volumen (Volumen der Netzwerk-Ketten, des Gelgerüstes).

In den meisten Fällen ist $V_o + V_i \gg V_m$, sodass V_m vernachlässigt werden kann. Das Elutionsvolumen für verschiedene Molekülgrößen ergibt sich wie folgt:

- **Sehr große Moleküle** ($M > M_{lim}$ bzw. $R_H > R_{H,lim}$):
  Werden vom Gel völlig ausgeschlossen, zugänglich ist nur das äußere Volumen, daher ist
  $V_e = V_o \neq f(M)$ → Keine Trennung nach M
- Sehr kleine Moleküle ($M < M_{Trenn}$ bzw. $R_H < R_{H,Trenn}$):
  Zugänglich ist das äußere Volumen und das gesamte Porenvolumen, daher ist
  $V_e = V_o + Vi \neq f(M)$ → Keine Trennung nach M.
- Molekülgröße im Trennbereich ($M_{trenn} < M < M_{lim}$, bzw. $R_{H,Trenn} < R_H < R_{H,lim}$):
  Zugänglich ist das äußere Volumen und der Bruchteil K_{SEC} des inneren Porenvolumens, damit ist
  $V_e = V_o + K_{SEC} V_i = f(M)$
  K_{SEC} = Scheinbarer Verteilungkoeffizient für die Verteilung einer Substanz zwischen dem LM innerhalb und außerhalb der Gelphase, m.a.W. der für eine Molekülgröße zugängliche Anteil des Porenvolumens ($K_{SEC} \leq 1$).
  Da $K_{SEC} = f(M)$, ist auch $V_e = f(M)$, → Trennung nach M (genauer nach v_H).

Treten Abweichungen von reinem GPC-Mechanismus (z.B. durch substanzspezifische energetische Wechselwirkungen zwischen Gelphase und gelöster Substanz, die bei den gängigen Formen der Flüssig-Chromatographie LC/ LLC/LSC für die Trennung der Komponenten ausschlaggebend sind) auf, so führt die Überlagerung verschiedener Trennmechanismen zur Abweichungen des Elutionsvolumens von dem Wert, der sich allein nach der Zugänglichkeit der jeweiligen Molekülgröße in das Porensystem des Gels ergeben würde. Das führt zu einer veränderten, von Fall zu Fall sehr unterschiedlichen Molmassenabhängigkeit des Elutionsvolumens. Will man die MWD von Polymeren mit Hilfe einer geeichten GPC-Kolonne ermitteln, muß man daher durch Wahl geeigneter LM und Temperatur einen reinen GPC-Trennmechaismus sicher stellen.

III.5.6.3 GPC- Kalibrierung

III.5.6.3.a Polymerspezifische Eichung

Bei reinem GPC-Mechanismus nimmt das Elutionsvolumen im Trennbereich mit zunehmendem Molekulargewicht bzw. hydrodynamischem Volumen der Moleküle ab. Die theoretische Ableitung einer Beziehung zwischen V_e und M ist sehr problematisch, da V_e letztlich vom v_h bestimmt wird und v_h wiederum von vielen Einfüssen wie Konstitution, Molmasse, Größe, Gestalt der Polymermoleküle, vom LM und der Temperatur (Solvatation) abhängt. Aus demselben Grund ist auch eine theoretische Berechnung der [η] – M - Beziehung für reale Systeme sehr schwierig, da auch [η] vom v_h und damit auch von allen oben genannten Parametern abhängt.

Es gibt keine universelle Beziehung zwischen v_h und M. Die Beziehung zwischen lg M und V_e wird daher – wie bei der Viskosimetrie- empirisch durch Eichung mit engverteilten Polymer-Standards ermittelt. Den typischen Verlauf einer so erhaltenen Eichkurve zeigt die Abb.42. in schematischer Darstellung.

Die Knickpunkte der angenähert S-förmigen Kurve entsprechen der Ausschlussgrenze bzw. Trennschwelle der Gelpackung und markieren daher die Grenzen des Trennbereiches. Da diese Grenzen stets unscharf sind und der Kurvenverlauf im Trennbereich meist auch nicht linear ist, werden solche Eichkurven quantitativ durch Polynome der Art

$$\lg M = A - BV_e + CV_e^2 - DV_e^3 + \ldots$$

beschrieben. Regression der Wertepaare für M und V_e (bzw. V_R oder t_R) sowie Bestimmung der Koeffizienten A, B, ... des Polynoms werden vom Bordcomputer durchgeführt.

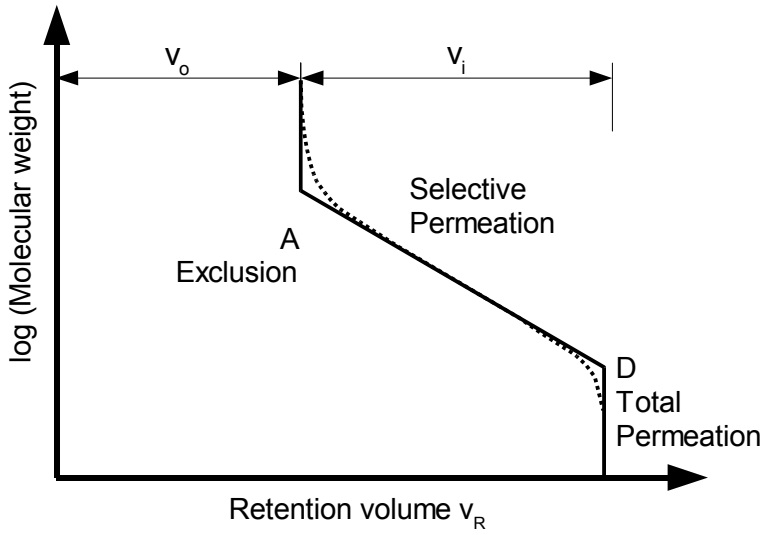


Abb.42 Polymerspezifische GPC- Eichkurve mit Trennbereich, Ausschlußgrenze (A) und Trennschwelle (D) in schematischer Darstellung

Da von Messung zu Messung Änderungen des Gelzustandes bzw. der Elutionsgeschwindigkeit nicht auszuschließen sind, die zur Verschiebung von t_R bzw. V_e führen, läßt man bei der Eichung wie bei Bestimmung der MWD stets einen inneren Standard (z.B. BHT = „Butylhydroxytoluol“ = 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol) „mitlaufen“, in dem man diesen der Probe zusetzt. Änderungen des Gelzustandes sowie des Flusses spiegeln sich auch in einer Verschiebung von V_e des inneren Standards wieder, wodurch eine entsprechende Korrektur bei Eichung und Messung möglich ist.

Die Eichkurve lgM – V_e ist natürlich gebunden am Gelmaterial (Konstitution und Vernetzungsgrad der Gelmatrix), Polymer-Typ (PS, PMMA, u.a. entsprechend den verwendeten Standards), Elutionsmittel (LM), Trennsäule (Größe und Packungsdichte der Kolonne) und – bei gegebenem Solvatationseinfluß- auch an der Temperatur. Sie ermöglicht daher eine Bestimmung der MWD nur vom gleichen Polymertyp an der geeichten Kolonne und unter Einhaltung aller anderen Bedingungen, die bei der Eichung vorgegeben wurden (siehe oben).

III.5.6.3.b Universelle Eichung

Grundidee einer universellen Kalibrierung ist, dass bei reinem GPC-Mechanismus Moleküle mit gleichem hydrodynamischen Volumen, jedoch mit beliebiger Molmasse, Größe, Gestalt, Konstitution und Solvatationszustand (LM, T) an einer gegebenen Gelpackung das gleich Elutionsvolumen haben. Da auch $[\eta] = f (v_h)$ ist, lassen sich alle theoretisch schwer erfassbaren Einflüsse auf v_h und damit auch auf V_e zusammen durch die experimentell leicht zugängliche Grenzviskositätszahl eliminieren.

Nach Benoit ist das Produkt $M \cdot [\eta]$ ein Parameter, der dem hydrodynamischen Molvolumen der gelösten Polymermoleküle proportional ist und deren Elutionsvolumen unabhängig von Größe, Gestalt, Konstitution und Solvatationszustand bestimmt.

Die zusätzliche Bestimmung der Grenzviskositätszahlen der zur Eichung verwendeten Molmassen-Standards in demselben Elutionsmittel als Lösungsmittel und die Auftragung von $\log (M \cdot [\eta])$ gegen V_e (oder t_R) ergibt daher eine universelle Eichkurve, die nur noch an einer Gelpackung, (d.h. Gelmaterial, sowie Größe und Packungsdichte der Trennsäule) gebunden ist.

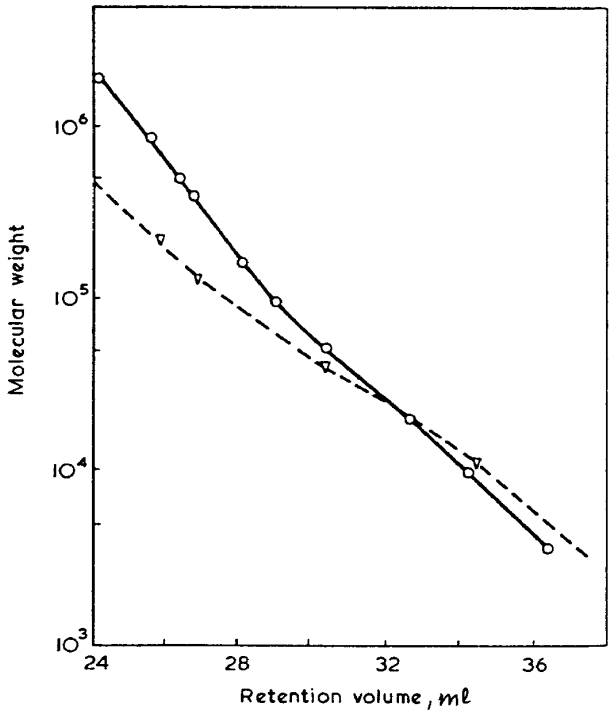


Abb.43
Polymerspezifische Eichkurven für PS (O) und PLBG (∇) in N,N-Dimethylacetamid bei 80°C an einem PS-Gel (nach J.V. Dawkins und M. Hemming, Polymer, 1975, Vol 16, 554)

Die allgemeine Gültigkeit solcher Eichkurven konnte durch Anwendung auf zwei Polymere mit ganz unterschiedlicher Konstitution und Molekülgestalt bestätigt werden: So lässt sich das Elutionsverhalten von Polystyrol (unpolar, flexibel, ≈ isotrope Knäuel-Konformation) und des Polypeptides PBLG (polar, starr, anisotrope Helix-Konformation) jeweils in DMA als LM bei 80 °C an einem PS-Gel durch eine universelle Eichkurve quantitativ beschreiben. Die Auftragung von log M gegen V_R ergibt für zwei so unterschiedliche Polymere zwei getrennte Eichkurven [siehe Abb.43]. Man erkennt im Diagramm leicht dass

Für ein gegebenes V_e → M(PS) > M(PBLG) bzw.
Für ein gegebenes M → V_e(PS) > V_e (PBLG)

ist, da die anisotropen stäbchenförmigen Moleküle des PBLG durch ihre Rotationsdiffusion ein größeres hydrodynamisches Volumen beanspruchen als die nahezu isotropen kugelförmigen Moleküle des PS bei gleichem Molekulargewicht.

Bei der Auftragung von log (M·[η]) gegen V_R liegen die Messpunkte für beide Polymere auf einer gemeinsamen Eichkurve [siehe Abb.44]. Die große Bedeutung der universellen Kalibrierung liegt darin, dass man mit ihrer Hilfe auch die MWD von unbekannten Polymerproben bestimmen kann, für die keine engverteilten Molekulargewichts-Standards zur Eichung verfügbar sind. Und das ist möglich, weil an einer gegebenen Trennsäule für ein jedes Elutionsvolumen V_e stets

$$(M\cdot[\eta])_{Standard} = (M\cdot[\eta])_{Probe}$$

ist und mit den Mark-Houwink-Parametern K_η= K und a_η= a für Standard (St) und Probe (Pr) in demselben Lösungsmittel [siehe III.5.2 Viskosimetrie]:

$$\lg M_{Pr} = \frac{1+a_{St}}{1+a_{Pr}} \lg M_{St} + \frac{1}{1+a_{Pr}} \lg \frac{K_{St}}{K_{Pr}}$$

Die universelle Kalibrierung ermöglicht im Prinzip die Untersuchung von Systemen mit beliebiger Molekülstruktur, wenn die Trennung sowohl bei Proben als auch bei Standards nach dem reinen GPC-Mechanismus erfolgt.

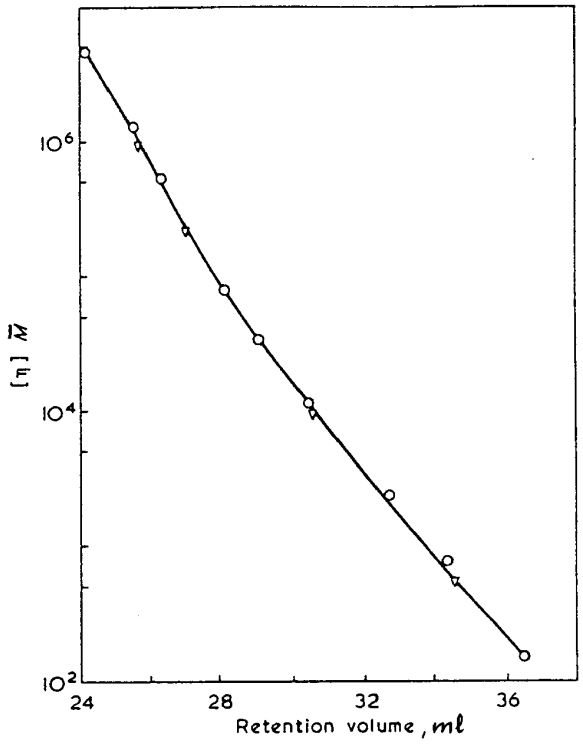


Abb.44
Universelle Eichkurve mit den Daten von PS und PLBG (gemessen an einem PS-Gel in N,N-Dimethylacetamid bei 80°C (nach Dawkins und Hemming); Symbole wie in Abb.3

III.5.6.4 Bestimmung der MWD aus GPC-Daten

Während der Elution an einer GPC-Säule wird in einem Detektor laufend eine der Konzentration der im Eluat gelösten Substanzen proportionale Größe (Detektorsignal) gemessen und in Abhängigkeit von der Retentionszeit t_R aufgezeichnet. Als „Konzentrations-Detektoren" verwendet man am häufigsten Differentialrefraktometer (RI– Detektor; Messung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Eluat und LM) und Spektralphotometer (UV/VIS- Detektor; Messung der Lichtabsorbtion). Aus t_R wird über die Flußrate des Elutionsmittels dV_e/dt das Elutionsvolumen V_e ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Diagramme werden Konzentrationselugramme genannt. Aus dem Konzentrationselugramm einer uneinheitlichen Polymerprobe lässt sich die MWD bestimmen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

a) Kolonne ist geeicht, d.h. die Beziehung zwischen M und V_e für das untersuchte Polymer ist bekannt;

b) Bandenverbreiterung durch axiale Dispersion (eine bei jeder Art von Chromatographie zu beobachtende Signalverbreiterung während des Stofftransports entlang der stationärer Phase) ist bekannt oder vernachlässigbar klein;

c) Kolonne hat eine gute Trennleistung im gesamten Trennbereich (durch Reihenschaltung mehrerer Trennsäulen mit steigender Porengröße der Gele erreicht);

d) Keine Adsorbtion des Polymers am Gel im ganzen M-Bereich (d.h. reiner GPC-Mechanismus).

Die Bandenverbreiterung macht sich bei polydispersen Polymeren dadurch bemerkbar, dass das Konzentrationselugramm der Probe breiter ist, als es aufgrund der unterschiedlichen Molmassen, m.a.w. durch die molekulare Uneinheitlichkeit der Probe sein dürfte. Daher wird auch mit einer einheitlichen Probe kein scharfes Signal, sondern eine symmetrische Gaußkurve als Elugramm erhalten. Der Einfluss der axialen Dispersion wird mit zunehmender Polydispersität

der Probe immer geringer. Durch die hohe Auflösung (Trennleistung) moderner GPC- Trennsäulen kann man in der Regel auf eine Korrektur der chromatographischen Signalverbreiterung verzichten, sodass die Breite des Konzentrationselugrammes nur der Dispersität der Probe zugeschrieben wird.

Zur Ermittlung der MWD geht man von der Annahme aus, dass der Flächenanteil unter dem Konzentrationselugramm bis zu einem bestimmten Elutionsvolumen $V_{e,i}$ dem Massenanteil aller Molekülgrößen in der Probe bis zu der entsprechenden Molmasse M_i gleich ist. Über die polymerspezifische Eichkurve lgM - V_e wird nun jedem Elutionsvolumen das entsprechende Molekulargewicht zugeordnet und schließlich die MWD in Form der differentiellen Verteilung der Massenanteile von M ermittelt.

Sind für die zu untersuchende Probe keine Eichstandards verfügbar, wählt man den Weg über die universellen Kalibrierung: Dazu misst man die Elutionsvolumina $V_{e,i}$ und die Grenzviskositätszahlen $[\eta]_i$ von käuflichen Standards (z.B. Polystyrol) mit bekannten M und erstellt mit diesen Daten eine universelle Eichkurve log $(M \cdot [\eta])$ gegen V_e für die gegebene Trennsäule. Nun wird der Datensatz ($[\eta]_i$ $V_{e,i}$) für mehrere Proben eines unbekannten Polymers mit unterschiedlichen jedoch unbekannten Molmassen einzeln experimentell ermittelt, oder für eine unbekannte breit verteilte Polymerprobe die Verteilung der Grenzviskositätszahlen mit einem Viskositätsdetektor (siehe unten) an der GPC-Anlage online gemessen. So erhält man zunächst die Beziehung log $[\eta]$ – V_e für die unbekannte Probe. Die zur Bestimmung der MWD erforderliche Eichkurve log M - V_e kann dann durch Division der $(M \cdot [\eta])$ - Werte der universellen Eichkurve durch die entsprechenden $[\eta]$ – Werte der log $[\eta]$ – Ve - Kurve der Probe erhalten werden. Bei bekanntem K_η und a_η der Probe lässt sich die gesuchte Eichkurve direkt aus den M_i und V_i der Standards berechnen (siehe S. 111). Durch Kombination dieser Eichkurve mit dem Konzentrationselugramm gelangt man schließlich zur gesuchten MWD der Probe.

Aus der MWD erhält man die Mittelwerte M_n, M_w und die Dispersität der Probe.

III.5.6.5 Polymer-Charakterisierung durch Multi-Detektions-GPC

Klassische GPC-Anlagen wurden meist mit zwei Konzentrationsdetektoren (RI und UV/VIS) ausgestattet. Nach Eichung mit Polymerstandards kann die MWD einer Polymerprobe ermittelt werden. Durch Kombination beider Detektoren läßt sich auch die Zusammensetzung von Copolymeren sowie die Verteilung der chemischen Zusammensetzung bei denselben bestimmen, wenn sich die Comonomerbausteine in ihren Brechungsindices und Lichtabsorbtion genügend unterscheiden.
Moderne GPC-Anlagen werden mit einem Detektorsystem ausgestattet, das aus einer linearen Anordnung von Konzentrations-, Streulicht- und Viskositätsdetektoren besteht. Dadurch ist es nun möglich geworden, ohne vorheriger Eichung mit externen Standards in einem GPC-Lauf (online) sowohl die MWD einer beliebigen polydispersen Polymerprobe (inklusive die Mittelwerte M_n, M_w), als auch die Skaling-Gesetze für die Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius sowie der Grenzviskositätszahl (Mark-Houwink-Parameter) für das gegebene System (Polmer/Lösungs-mittel/Temperatur) zu bestimmen.

Der Streulicht-Detektor ist im Idealfall ein Vielwinkel-Lichtstreugerät mit Durchflußküvette und sternförmig angeordneten ortsfesten Detektoren. Damit wird gleichzeitig die Streuintensität der Probe für mehrere fest vorgegebene Streuwinkel θ_1, θ_2, ... θ_i bzw. Streuvektorbeträge q_1, q_2,....q_i im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen gemessen. Für jeden Streuwinkel wird ein Lichtstreu-Elugramm $R(q) = f(V_e)$ ermittelt. Da die Konzentrationen des Polymeren im Eluat nach Durchlaufen einer GPC-Säule sehr klein sind ($c \approx 10^{-5} – 10^{-4}$ g/ml), kann man in der Debye – Zimm – Gleichung für die statische Lichtstreuung den konzentrationsabhängigen Term $2A_2c$ vernachlässigen (siehe Kap. 1.322). Dann ist Kc/R(q) nur noch eine Funktion von q^2 und

damit des Streuwinkels. Die Extrapolation der Winkelabhängigkeit von Kc/R(q) auf q→0 für mehrere ausgewählte Elutionsvolumina im Bereich des Konzentrationselugrammes ergibt dann für jedes $V_{e,i}$ das zugehörige Molekulargewicht $M_{w,i}$. Damit hat man bereits die systemspezifische Eichkurve log (M·[η]) gegen V_e. Die Kombination dieser Eichkurve mit dem Konzentrationselugramm liefert die MWD sowie die Mittelwerte M_n, M_w und die Dispersität der Probe. Aus den Steigungen der q^2– Abhängigkeit von Kc/R(q) erhält man ferner für ein jedes $V_{e,i}$ den zugehörigen Trägheitsradius $R_{G,i}$. Die Kombination der Wertepaare $R_{G,i}$ - $V_{e,i}$ mit der Eichkurve log (M·[η]) - V_e liefert die Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius für das gegebene System. Eine Mittelung über alle $R_{G,i}$ ergibt den mittleren Gyrationsradius der Probe. Wegen Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensitäten ist eine Bestimmung der Virialkoeffizienten A_2 durch diese Analytik natürlich nicht möglich.

Der Viskositätsdetektor ist ein Differential – Viskosimeter mit Durchflussküvette, das die spezifische Viskosität η_{sp} des Eluates im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit von V_e erfasst. Wegen der geringen Polymerkonzentration im Eluat (siehe oben) wird auch die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität vernachlässigt und $\eta_{sp} \approx [\eta]\cdot c$ gesetzt. Auf diese Weise erhält man die Verteilung der Grenzviskositätszahlen einer beliebigen Probe in Form einer log [η] - V_e Kurve sowie den Mittelwert von [η]. Die Kombination der Wertepaare $[\eta]_i$ – $V_{e,i}$ mit der Eichkurve log M_w - V_e ergibt die Molmassenabhängigkeit der Grenzviskositätszahl d.h. die Mark-Houwink-Parameter K_η und a_η für das gegebene System. Bei Kenntnis der Molmasse ermöglicht der Einsatz eines Viskositätsdetektors auch die direkte Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h aus [η] sowie eine indirekte Bestimmung des Trägheitsradius R_G der Probe über die Flory-Fox-Gleichung (siehe weiter unten). Die Molekülgröße kann wiederum mit der Konformation bzw. Gestalt der Polymermoleküle, der Kettensteifigkeit oder mit Verzweigungen in Beziehung gesetzt werden.

Einfachere Streulichtdetektoren gestatten die Messung der Streuintensität nur bei einem Streuwinkel -wegen einem optimalen Signal-Rausch-Verhältnis- bei θ= 90°. Bei größeren Molekülen muss jedoch eine durch intramolekulare Interferenzen hervorgerufene Winkelabhängigkeit berücksichtigt werden. Um auch mit solchen Detektoren die Absolutwerte der Molmassen und die Beziehung log Mw - Ve zu erhalten, wird ein Iterationsverfahren angewendet.

Dabei wird wie folgt vorgegangen:

1. Die Streuintensität wird bei θ=90° im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen gemessen.
2. Es wird angenommen, dass -unabhängig von der Molekülgröße- der Formfaktor $P(90)_i = 1$ ist. Aus der Streuintensität bei θ = 90° wird nun zuerst je ein Schätzwert $M_{est,i}$ für die Molmassen für ein jedes $V_{e,i}$ der polydispersen Probe nach nebenstehender Beziehung berechnet.

$$M_{est,i} = \frac{R(90)_i}{Kc}$$

3. Dann werden nach der Flory-Fox-Gleichung [s. III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung] mit den $[\eta]_i$-Werten vom Viskositätsdetektor und den geschätzten Molmassen Schätzwerte für die Trägheitsradien $R_{G,est,i}$ ermittelt, wobei Φ die Viskositätskonstante nach Flory ist.
4. Mit den geschätzten Werten für die Trägheitsradien werden verbesserte Werte für die Formfaktoren nach der Funktion von Debye berechnet: Hierbei ist $X=q\,R^2_{G,est,i}$ und $q=4\pi n/\lambda_0$ für θ=90°. Die Debye-Funktion in der angegebenen Form gilt für statistische Knäuel aus linearen flexiblen Ketten. Für andere Molekülstrukturen (Stäbchen, Kugel, verzweigte Moleküle usw.) müssen andere spezifische Partikelstreufunktionen verwendet werden.

$$P(90)_{est,i} = \frac{2}{X^2}\left(e^{-X} - (1-X)\right)$$

5. Mit den verbesserten Formfaktoren werden nun neue Schätzwerte für die Molmassen errechnet:

$$Neu: \quad M_{est,i} = \frac{M_{est,i}\,(aus\ voriger\ Schätzung)}{P(90)_{est,i}\,(aus\ voriger\ Schätzung)}$$

6. Die Schritte 3. bis 5. werden unter Verwendung der jeweils neuen Schätzwerte für die Molmassen so lange wiederholt, bis sich die M- und R_G- Werte nicht mehr verändern. Normalerweise ist dies nach drei oder weniger Iterationen der Fall.

Natürlich kann man das Iterationsverfahren auch zur Bestimmung der Mittelwerte M_w und $R_{G,Z}$ der ganzen polydispersen Probe verwenden. Da die Viskositätskonstante sowohl von der Güte des LM als auch von der Dispersität der Probe abhängt, ist es wichtig, den richtigen Φ - Wert für das gegebene System einzusetzen. Eine gute Abschätzung ist mit der Gleichung von Ptitsyn-Eizner möglich:

$$\Phi = 2{,}55 \times 10^{23}\,(\,1 - 2{,}63\,\varepsilon + 2{,}86\,\varepsilon^2\,)$$

wobei $\varepsilon = (2a_\eta - 1)/3$ der Excluded-volume-Parameter und a_η der Mark-Houwink-Exponent für das gegebene System ist.

Bei der Auswertung von Messdaten der Multidetektions-GPC muss grundsätzlich die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Detektoren bei der Erfassung der nach ihren hydrodynamischen Radien getrennten Komponenten des polydispersen Systems berücksichtigt werden: So ist das Signal eines Konzentrationsdetektors ~ c, eines Streulichtdetektors ~ c·M und eines Viskositätsdetektors ~ cM^{a_η} . So detektiert ein Konzentrationsdetektor niedermolekulare wie hochmolekulare Anteile mit gleicher Empfindlichkeit. Bei Streulicht- und Viskositätsdetektoren werden hingegen die Signalintensitäten zusätzlich -in unterschiedlicher Weise- nach der Molmasse gewichtet. Eine Korrektur des Volumenversatzes wegen Reihenschaltung der einzelnen Detektoren ist kein Problem.

Literatur zur Gelpermeationschromatographie:

1. W.W. Yau: "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley, (1979)
2. K.H. Altgelt: "Gel Permeation Chromatography“, Marcel Dekker, N.Y. (1971)
3. P.L. Dubin (Ed.): "Aqueous Size-Exclusion Chromatography“ (in Journal of Chromatography Library - Vol. 40), Elsevier (1988)
4. G. Glöckner: „Polymer Characterization by Liquid Chromatography“ (in Journal of Chromatography Library - Vol. 34), Elsevier (1987)
5. L.H. Peebles: „Molecular Weight Distribution in Polymers“, Interscience Publ. N.Y. (1971)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

III.6 Kautschukelastizität

III.6.1 Einleitung

Elastomere sind schwach vernetzte Polymere aus langen, flexiblen Kettenmolekülen, deren Glasübergangstemperatur T_G weit unterhalb ihrer Gebrauchstemperatur liegt und zwischen deren Segmenten nur schwache, dem Zustand in einer Flüsssigkeit entsprechende Wechselwirkungskräfte wirksam sind. Solche Polymere zeigen auch bei sehr unterschiedlichem chemischen Aufbau ihrer Ketten stets das Phänomen der Kautschukelastizität und verkörpern somit den kautschukelastischen Zustand der Materie.

Elastomere unterscheiden sich grundlegend von anderen festen Werkstoffen wie Metallen oder thermoplastische Polymere:

- Verformung:
  Metalle haben einen hohen E-Modul (≈ 10^5 MPa), d.h. man benötigt große Kräfte zur Deformation, und eine geringe elastische Dehnung (≈ 1%). Thermoplaste weisen einen E-Modul im Bereich von 10^3 bis 10^4 MPa auf, Dehnungen bis 10 % sind möglich.
  Elastomere Körper zeichnen sich durch hohe Dehnungen (100 bis 1000%) bei sehr geringen mechanischen Spannungen aus (E-Modul zwischen 10^{-1} und 10^2 MPa). im Gegensatz zu Metallen sind sie zudem inkompressibel, ähnlich einer Flüssigkeit.
- Temperaturabhängigkeit:
  Der E-Modul von Elastomeren besitzt im kautschukelastischen Zustand, d.h. oberhalb der Glastemperatur, einen positiven Temperaturkoeffizienten: Die mechanischen Spannungen bei gedehnten Kautschuken nehmen, ähnlich dem Druck in komprimierten Gasen, mit steigender Temperatur zu [siehe Abb.45].

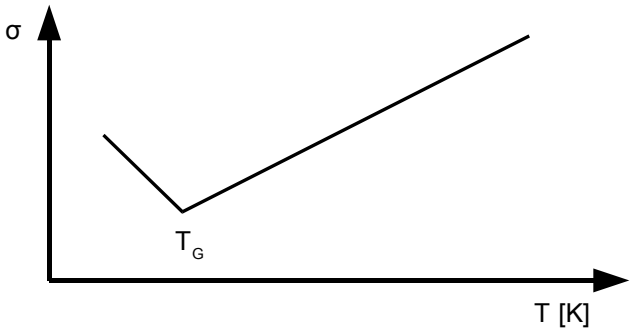


Abb.45
Zugspannung σ als Funktion der Temperatur bei schwach vernetztem Naturkautschuk.

Unterhalb der Glastemperatur nimmt die Spannung entsprechend dem Verhalten von klassischen Festkörpern wie Metallen mit steigender Temperatur ab.

Das unterschiedliche Verhalten zwischen idealen Festkörpern und Elastomeren beruht auf den unterschiedlichen Mechanismen der Energiespeicherung bei Verformung:
In Metallen ändern sich bei der Verformung die Atomabstände bzw. Valenzwinkel, wozu hohe Kräfte erforderlich sind. Die Elastizität beruht auf der Änderung der inneren Energie.
Elastomere liegen bei Gebrauchstemperaturen in Form eines weitmaschigen Netzes von flexiblen und ungeordneten Polymerketten vor. Bei Verformung werden diese Netzwerkketten gestreckt, ihre Konformationsentropie verringert und somit im System eine mechanische Spannung induziert, d.h. die Elastizität beruht auf der Änderung der Entropie.
Bei beiden Mechanismen ist die freie Energie des Systems **ΔG** (=**ΔH – T•ΔS**) die bestimmende Größe. Bei **Energieelastischen** Festkörpern wie Metallen dominiert die Änderung der inneren Energie (**ΔH**) , bei **Entropieelastischen** Elastomeren die Maximierung der Entropie (**ΔS**).

III.6.2 Phänomene

Kautschukelastische Materialien weisen, bedingt durch den zugrundeliegenden Mechanismus der Entropieelastizität, folgende typische Eigenschaften auf (s. a. Kapitel III.4 Mechanische Eigenschaften von Polymeren):

III.6.2.1 Verlauf eines Zug-Dehnungs-Diagramms

Ein Zug-Dehnungs-Diagramm bei konstanter Temperatur (Nennspannung - Dehnung – Isotherme) zeigt für schwach vulkanisierte Kautschuke zeigen eine typische S – Form:

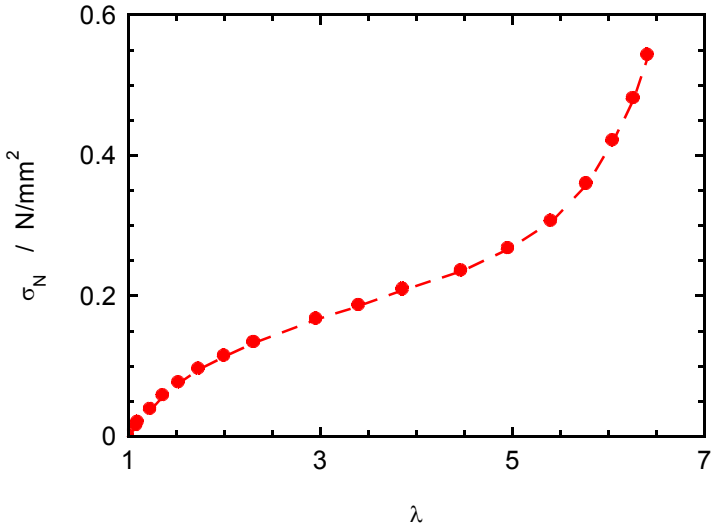


Abb.46
Typischer Verlauf einer Spannungs-Dehnungs-Isotherme für schwach vulkanisierten Naturkautschuk. (Nach J.E. Mark und B. Erman, σ_N= Nennspannung in N/mm^2, λ= l / lo = Dehnungsverhältnis)

Bei kleinen Dehnungen zeigt sich die bereits erwähnte starke Dehnung bei sehr kleinen Spannungen. Der lineare Bereich bei kleinen Dehnungen (Hook'scher Bereich) verschwindet bei Elastomeren fast vollständig, zur Bestimmung des E-Moduls muss man daher mit der Tangente im Anfangspunkt oder besser mit dem Neo-Hookschen Gesetz (Kap. III.4.1.2 Elastizitätsmodul) arbeiten.
Die Verstärkung bei großen Dehnungen ist auf verschiedene Effekte zurückzuführen: Zum einen auf die endliche Länge der Polymerketten zwischen zwei Verknüpfungspunkten, zum anderen aber auch energieelastische Effekte wie die dehnungsinduzierte Kristallisation oder Effekte der in realen Elastomeren häufig zugesetzten Füllstoffe (meist anorganische, nanoskalige Pigmente wie pyrogene Kieselsäuren, also SiO_2).

III.6.2.2 Thermoelastische Effekte

Die bei Kautschuken auftretenden, im Gegensatz zu dem Verhalten idealer Festkörper stehenden Temperaturabhängigkeiten werden auch als **"Thermoelastische Effekte"** bezeichnet.

- Energieelastische Körper kühlen sich beim Verstrecken ab, entropieelastische erwärmen sich dagegen.
- Ebenso weist die Spannung eines gedehnten, bei konstanter Länge gehaltenen Kautschukstreifens einen positiven Temperaturkoeffizienten auf. Die Spannung einer gedehnten Stahlfeder nimmt mit steigender Temperatur ab.

- Energieelastische Körper (und weniger als ≈10 % gedehnte Kautschuke) dehnen sich beim Erwärmen aus, stark (unter konstanter Last) gedehnte Kautschuke ziehen sich zusammen.

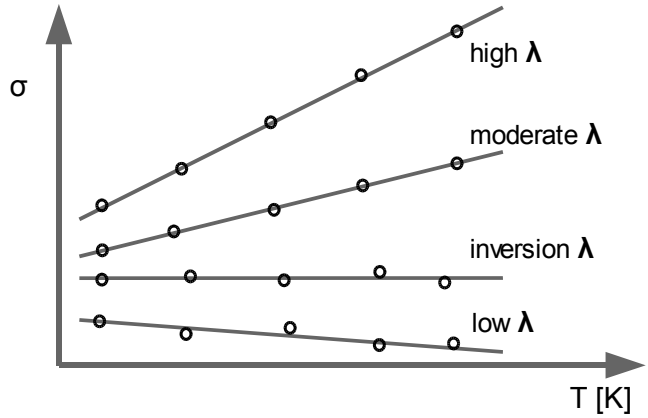


Abb.47
Thermoelastisches Verhalten bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen λ (nach J.E. Mark und B. Erman)

Unterhalb des thermoelastischen Inversionspunktes überwiegt die thermische Ausdehnung des Kautschuks, so daß die Spannung bei konstanter Länge der Probe mit steigender Temperatur zunächst abnimmt.

III.6.3 Theoretische Grundlagen der Kautschukelastizität

Das Phänomen der Kautschukelastizität kann auf verschiedene Weise beschrieben werden:

Zustandsänderungen entropieelastischer Systeme lassen sich ohne Kenntnis der molekularen Vorgänge mit Hilfe der phänomenologischen Thermodynamik quantitativ beschreiben.

Auf molekularer Ebene kann zunächst der prinzipielle Effekt an einer einzelnen freien Polymerkette verständlich gemacht werden und dann durch die Übertragung auf das gesamte Netzwerk eine statistisch-thermodynamische Beschreibung aufgestellt werden.

III.6.3.1 Thermodynamische Beschreibung der Kautschukelastizität

Zur quantitativen Erfassung thermoelastischer Effekte ist es erforderlich, Beziehungen zwischen Kraft f (bzw. Spannung σ), Länge l (bzw. λ) und Temperatur T sowie den thermodynamischen Größen innere Energie U und Entropie S zu entwickeln.

Die gesuchten Beziehungen lassen sich direkt aus dem **1. Hauptsatz der Thermodynamik** herleiten:

Nach dem 1. Hauptsatz ist die differentielle Änderung der inneren Energie eines Systems gegeben durch:

$$dU = dQ + dA \qquad (1)$$

wobei dQ die vom System absorbierte Wärme und dA die am System durch äußere Kräfte geleistete Arbeit ist.

Für reversible Prozesse läßt sich Gl.1 wie folgt schreiben:

$$dU = TdS + dA \qquad (2)$$

Bei der Beschreibung der Gleichgewichte von Systemen, deren Zustände sich reversibel ändern (z.B. elastische Deformationen von Kautschuken), ist es sinnvoll, die freie Energie F einzuführen:

$$F = U - TS \tag{3}$$

Für isotherme Prozesse ist dT = 0 und

$$dF = dU - TdS \tag{4}$$

Kombination von Gl.4 und Gl.2 führt zu dem wichtigen Ergebnis:

$$dF = dA \tag{5}$$

nach dem die Arbeit, die bei isotherm durchgeführter reversibler Dehnung eines Kautschuks gegen die inneren Kräfte geleistet werden muß, der Änderung der freien Energie des Systems gleich ist.

Bei Flüssigkeiten und Gasen wird die am System geleistete Arbeit üblicherweise als Volumenarbeit dA = - pdV formuliert.

Bei der Deformation elastischer Werkstoffe im Zugversuch ersetzt man den Druck p z.B. durch eine Zugkraft f und die Volumenänderung dV durch eine Längenänderung dl. Für kleine Dehnungen ist dann:

$$dA = f\ dl \tag{6}$$

(in Gl.6 wurde ein zusätzlicher Beitrag an Volumenarbeit = - pdV vernachlässigt, der sich aus den meist geringen Änderungen des Probenvolumens während der Dehnung ergeben würde). Die Zugkraft f ist entsprechend:

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,V} \tag{7}$$

Nach Gl.4 setzt sich die Zugkraft aus einem energieelastischen (= f_U) und einem entropielastischen (= f_S) Beitrag zusammen:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = f_U + f_S \tag{8}$$

Auf molekularer Ebene betrachtet entspricht der entropieelastische Beitrag der Kraft, die zur Überführung der Kettenmolekülen bzw. Netzwerkketten bei der Dehnung zu "geordneteren" Konformationen erforderlich ist. Ein energieelastischer Beitrag zur Kraft tritt bereits bei idealen Netzwerken auf, wenn verschiedene Konformationen der Netzwerkketten unterschiedliche Energien haben (in realen Netzwerken können weitere zusätzliche Effekte zu energieelastischen Beiträgen führen).

Beide Beiträge lassen sich aus dem experimentell zugänglichen Temperaturkoeffizienten der Zugkraft (df/dT) berechnen. Hierzu schreibt man zunächst Gl.3 für beliebige (dh. auch nicht isotherme) Prozesse in differentieller Form:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Mit Gl.2 und Gl.6 ist dann:

$$dU = fdl + TdS$$

und schließlich

$$dF = fdl - SdT$$

Die partiellen Ableitungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,V} = f \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,l} = -S \tag{9}$$

Mit dem bekannten Schwarz'schen Satz

$$\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \qquad (10)$$

erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \qquad (11)$$

und mit Gl.8

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \qquad (12)$$

Trägt man daher die Zugkraft bei konstanter Länge und konstantem Volumen gegen die Temperatur auf, so ergibt die Steigung dieser Kurve nach Gl.11 die Entropieänderung pro Einheitsdehnung für eine isotherme Dehnung bei der entsprechenden Temperatur. Der Ordinatenabschnitt einer jeden Tangente entspricht nach Gl.12 wiederum der Änderung der inneren Energie pro Einheitsdehnung.

Ist die Kraft-Temperatur-Kurve für konstante Länge linear und läuft sie durch den Ursprung des Koordinatensystems, so ist der Term (dU/dl) = f_u in Gl.12 gleich Null, die elastische Rückstellkraft resultiert allein aus der Entropieabnahme bei der Dehnung entsprechend dem Verhalten eines idealen Gases, dessen Druck bei V = konstant linear mit T ansteigt.

Bei realen Systemen führt eine - auch bei konstantem V durchgeführte - Deformation zu mehr oder weniger großen Änderungen der inneren Energie. Die aus theoretischer Sicht interessanteste thermodynamische Größe ist daher der **energieelastische Beitrag f_U** zur rücktreibenden Kraft, der bei der Deformation eines Netzwerks bei konst. T und V auftritt.

Der energieelastische Anteil f_U / f der Kraft läßt sich über Kraft-Temperatur-Messungen bei konst. V und l wie folgt berechnen [siehe Gl.12]:

$$\frac{f_U}{f} = 1 - \frac{T}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,l} = -T\left[\frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T}\right]_{V,l} \qquad (13)$$

Wegen den experimentellen Schwierigkeiten von Messungen bei konstantem Volumen werden die erforderlichen Kraft-Dehnungs- bzw. Kraft-Temperatur-Kurven in der Regel bei konstantem (atmosphärischem) Druck ermittelt. Aus dem bei konstantem Druck p und konstanter Probenlänge l gemessenen Kraft-Temperatur-Koeffizienten läßt sich der energieelastische Anteil der Kraft wie folgt berechnen:

$$\frac{f_U}{f} = 1 - \frac{T}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,l} - \frac{\beta T}{\lambda^3 - 1} \qquad (14)$$

$\beta = (1/V)(dV/dT)_p$ =Vol.-Expansions-Koeffizient des unverstreckten Kautschuks

Wird der Temperaturkoeffizient bei konstantem Dehnungsverhältnis $\lambda = l / l_o$ ermittelt, wobei l_o die Ausgangslänge der unbelasteten Probe bei T ist, ergibt sich:

$$\frac{f_U}{f} = 1 - \frac{T}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} + \frac{\beta T}{3} \qquad (15)$$

f_U / f kann je nach Konstitution des Netzwerk-Polymers negativ oder positiv sein, je nachdem, ob die Kettenkonformationen im gestreckten Zustand des Kautschuks energieärmer (Bsp.: PE, trans1,4-Poly(butadien), PIB) oder energiereicher (Bsp.: PDMS, cis 1,4-Poly(butadien)) sind als im unverstreckten Zustand.

Die Entropieänderung bei der Dehnung ergibt sich näherungsweise direkt aus dem isobaren Temperaturkoeffizienten der Zugkraft:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \approx -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \qquad (16)$$

Das Erwärmen eines Kautschuks beim Verstrecken läßt sich nun wie folgt deuten:

Führt die Deformation des Kautschuks nur zur Abnahme der Entropie (dS □ 0) ohne Änderung der inneren Energie, so ist dU = 0 und nach Gl.1 bzw. Gl.2:

$$dA = -TdS = -dQ \quad \text{(bei konstanter } T\text{)}$$

Da durch Verstrecken am System Arbeit geleistet wird, ist dA > 0 und somit dQ < 0. Wegen Konstanz der inneren Energie muß die durch isotherme Deformation dem System zugeführte Arbeit durch Freisetzen der äquivalenten Wärmemenge ausbalanciert werden.

III.6.3.2 Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität

Flexible Kettenmoleküle liegen in Lösung und in LM-freiem kautschukelastischem Zustand in Form von statistischen Knäueln vor, die sich am besten mit dem Kuhn'schen Ersatzmodell beschreiben lassen [s Kap. III.2 Kettenkonfiguration in Lösung]. Für den Kettenendabstand gilt:

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l_K^2 \qquad (17)$$

Unter der Wirkung mechanischer Zugkräfte lässt sich ein verknäueltes flexibles Kettenmolekül in hohem Maße dehnen. Ohne Einwirkung äußerer Kräfte liegen die Fadenmoleküle im Gleichgewichtszustand des statistischen Knäuls, d.h im Maximum der Konfigurationsentropie vor. Dies entspricht bei dem idealen Gaußknäul einem im Mittel verschwindendem Fadenendabstand $\langle h \rangle$. Wird ein Knäulmolekül gedehnt, d.h. sein Kettenendabstand h vergrößert, so nimmt es unwahrscheinlichere Konformationen an, infolgedessen nimmt seine Konfigurationsentropie ab. Durch die thermische Bewegung versucht das Knäul, den Zustand maximaler Entropie wieder zu erreichen.

Durch die Dehnung wird also eine entropisch bedingte Rückstellkraft induziert. Um die Kettenenden eines flexiblen Kettenmoleküls in einem bestimmten Abstand h ($> \langle h^2 \rangle^{0,5}$) festzuhalten, ist daher eine Kraft erforderlich, die die fluktuierenden Rückstellkräfte kompensiert.

Die zur Dehnung eines Knäuels erforderliche Kraft f* lässt sich nach Gl.8 berechnen:

$$f^* = \left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial h}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_{T,V} \qquad (18)$$

Da im Idealfall alle Konformationen eines flexiblen Kettenmoleküls - auch im gestreckteren Zustand - nahezu die gleiche Energie besitzen, kann die Änderung der inneren Energie gegenüber dem Entropieterm vernachlässigt werden (vergl.: die innere Energie eines idealen Gases ist vom Volumen unabhängig!). Als Ursache der Rückstellkraft f* ist daher allein die Entropieverminderung beim Übergang von statistischen Knäuelkonformationen zu Konformationen erhöhter Orientierung anzusehen ("Entropieelastizität").

Zur Berechnung der entropieelastischen Rückstellkraft bei der Dehnung eines einzelnen Knäuels muss daher die Konfigurationsentropie des Kettenmoleküls in Abhängigkeit vom Endpunktabstand bekannt sein. Im Kapitel III.2.2 Reale Polymerketten in Lösung haben wir die Verteilungsfunktion der Kettenendabstände berechnet für die Kuhn'sche Ersatzkette berechnet:

$$W(x,y,z)dV = [3/(2p\langle h^2\rangle)]^{3/2}\exp[-3h^2/(2\langle h^2\rangle)]dV \qquad (19)$$

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{und} \quad \langle h^2\rangle = Nl_K^2$$

Die Zahl der Molekülkonformationen Ω für einen festen Endpunktabstand kann als proportional zu dieser Verteilungsfunktion angenommen werden. Nach der bekannten Beziehung von Boltzmann $S = k \ln(\Omega)$ und Gl. (19) ergibt sich die Konfigurationsentropie eines Moleküls in Abhängigkeit von seinem Kettenendabstand:

$$S_C = C - k\,[3h^2/(2\langle h^2\rangle)] \qquad (20)$$

Die Entropie ist also maximal, wenn die Kettenenden zusammenfallen (h = 0). Die an den Kettenenden auftretende Rückstellkraft für einen gegebenen Endpunktabstand h ist daher nach Gl. (17) mit $(dU/dh)_{T,V} = 0$:

$$f^* = 3kT\cdot h / \langle h^2\rangle = 3kT\cdot h / N\cdot l_K^2 \qquad (21)$$

Wie Gleichung 21 zeigt, lassen sich bereits an der einzelnen freien Polymerkette die charakteristischen Merkmale der Entropieelastizität erkennen: So nimmt die Rückstellkraft eines gestreckten Kettenmoleküls (statistischen Knäuels) mit steigender Temperatur, fallender Kettenlänge (N) und zunehmender Flexibilität der Kette (abnehmender Segmentlänge l_K) zu.

Die Gaußverteilung der Kettenenden (Gl. (19)) gilt streng nur für unendlich lange, freie Polymerketten. Für reale Ketten ist diese Verteilungsfunktion nur eine Näherung, die aber bei kleinen EndzuEnd-Abständen sehr gut ist (bereits ca 7-10 Kuhnlängen genügen). Bei größeren Abständen fällt die Verteilungsfunktion realer Polymere schneller ab als die langsam verschwindende Gaußfunktion, was die rücktreibende entropische Kraft sogar noch erhöht.

III.6.3.3 Statistische Thermodynamik idealer Netzwerke

Die statistische Behandlung von makroskopischen Netzwerken kann prinzipiell genau so durchgeführt werden, wie die von einzelnen flexiblen Kettenmolekülen. Die relevante Länge der Kette ist hierbei die Länge zwischen zwei Verknüpfungspunkten und nicht der Polymerisationsgrad der Ketten. Die Vernetzung muss also so gering sein, dass die verbleibende Polymerlänge noch für ausreichende Flexibilität und hohe Konformationsvielfalt im ungestreckten Zustand ausreicht, um eine rücktreibende entropische Kraft zu ermöglichen (hochvernetzte Harze = Duromere zeigen überwiegend energieelastisches Verhalten). Zum anderen müssen die Ketten wegen den erforderlichen Konformationsumwandlungen während der Verformung eine ausreichende dynamische Flexibilität aufweisen. Letztere Forderung ist weit oberhalb der Glastemperatur erfüllt (typische Elastomere haben T_G - Werte um -70 bis -100°C).

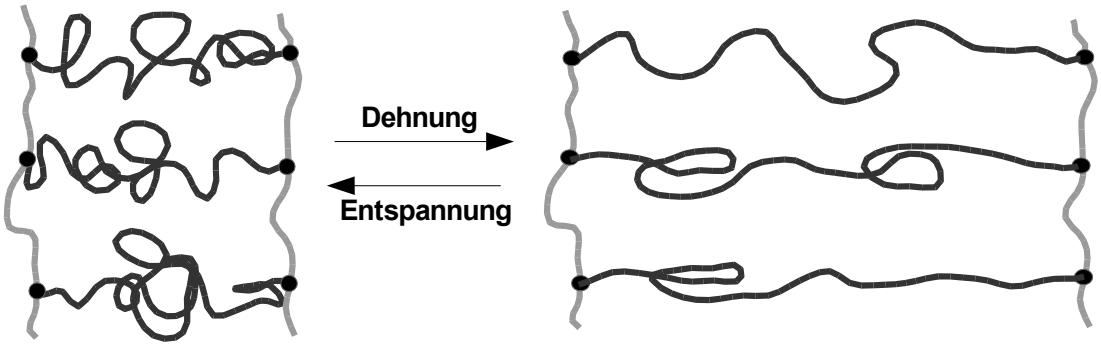


Abb.48 Schematische Darstellung des Übergangs vom statistisch geknäuelten in den orientierten Zustand bei der Dehnung eines vernetzten Kautschuks (• = Netzpunkte)

Bei einer makroskopischen Elastomerprobe werden unter der Wirkung einer deformierenden Kraft gleichzeitig viele Netzbögen gestreckt [siehe Abb.48]. Zur quantitativen Behandlung des Problems werden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1. Das System besteht aus N genügend langen, flexiblen Ketten, die zu einem 3-D Netzwerk miteinander verknüpft sind.
2. Die innere Energie der einzelnen Polymerkette ist von ihrer Konformation unabhängig.
3. Der mittlere quadratische Endpunktabstand des Ensembles aus N Netzbögen ist in der nicht verformten Probe derselbe, wie für einen entsprechenden Satz von N frei beweglichen Ketten gleicher Segmentzahl N_S in Lösung (= $N_S l_K^2$); Für die Verteilungsfunktion der Endpunktabstände gilt Gl. 19, für die Entropie der Einzelkette gilt Gl.20
4. Die Entropie des Netzwerkes ist gleich der Summe der Entropien von N individuellen Ketten. Die innere Energie des Netzwerkes ist von der Konformation der einzelnen Netzwerkketten unabhängig.
5. Die Komponenten des Abstandsvektors einer jeden Netzwerkkette ändern sich bei der Deformation in gleicher Weise, wie die makroskopischen Abmessungen der Elastomerprobe (Annahme einer "affinen Deformation").
6. Das Volumen der Probe wird durch die Deformation nicht verändert.

Wir berechnen zuerst die Änderung der Entropie einer einzelnen Netzwerkkette bei einer beliebigen Verformung der Probe. Der Endpunktabstand der Kette ist vor der Deformation durch den Vektor ho mit den räumlichen Komponenten x_0, y_0, z_0 gegeben. Nach der Deformation hat der Vektor den Betrag h, sein Endpunkt die Koordinaten x,y,z. Wenn die Achsen des für die Kette definierten Koordinatensystems mit den Hauptachsen der Deformation zusammenfallen, ergeben sich die Koordinaten des Abstandsvektors nach einer affinen Deformation zu

$$x = \lambda_1 x_o \qquad y = \lambda_2 y_o \qquad z = \lambda_3 z_o \tag{22}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ = Dehnungsverhältnisse der Probe in den Richtungen der Deformation.

Die Entropie der Kette ist vor der Deformation nach Gl.20 gleich

$$S_{C,0} = C - k\, b^2 h_o^2 = C - k\, b^2 (x_o^2 + y_o^2 + z_o^2) \tag{23}$$

mit $b^2 = 3/ (2 \langle h_0^2 \rangle)$.

In deformiertem Zustand hat dieselbe Kette die Entropie

$$S_C = C - k\, b^2 \; (\lambda_1^2 x_o^2 + \lambda_2^2 y_o^2 + \lambda_3^2 z_o^2) \tag{24}$$

Der Beitrag dieser Kette zur gesamten Entropieänderung des Netzwerkes ist dann:

$$\Delta S_C = S_C - S_{C,0} = - k\, b^2 [(\lambda_1^2 -1)x_0^2 + (\lambda_2^2 -1)y_o^2 + (\lambda_3^2 -1)z_o^2] \tag{25}$$

Die totale Entropieänderung ΔS ist gemäß Annahme 3 durch die Summe der Beiträge aller N Netzwerkketten gegeben. Mit der Annahme gleich langer Netzbögen ist

$$\Delta S = \sum \Delta S_C = -kb^2 \left[(\lambda_1 - 1) \sum x_0^2 + (\lambda_2 - 1) \sum y_0^2 + (\lambda_3 - 1) \sum z_0^2 \right] \tag{26}$$

wobei $\sum x_0^2$ die Summe der Quadrate der x_0-Komponenten aller N Ketten in undeformiertem Zustand des Netzwerks ist (entsprechendes gilt für $\sum y_0^2$ und $\sum z_0^2$). Bei einem isotropen Netzwerk in undeformiertem Zustand sind alle Raumrichtungen für die einzelnen Abstandvektoren gleich wahrscheinlich. Berücksichtigt man ferner, dass

$$x_o^2 + y_o^2 + z_o^2 = h_o^2$$

und $\sum x_0^2 + \sum y_0^2 + \sum z_0^2 = \sum h_0^2$

dann ist $\sum x_0^2 = \sum y_0^2 = \sum z_0^2 = (1/3) \sum h_0^2$ *(27)*

Für das Ensemble aus N Ketten ist

$$\sum h_0^2 = N \cdot \langle h_0^2 \rangle \qquad (28)$$

wobei $\langle h_0^2 \rangle$ der quadratische Endpunktabstand der Ketten im unverformtem Netzwerk ist.

Mit Gl.26 erhält man dann:

$$\Delta S = -\frac{1}{3} N k b^2 \langle h_0^2 \rangle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \qquad (29)$$

Gemäß Annahme 2) ist $\langle h_0^2 \rangle = 3/2b^2$, so dass

$$\Delta S = -(1/2)\, N\, k\, (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \qquad (30)$$

Gl.30 enthält den kettenlängenabhängigen Parameter b nicht mehr, so dass sie auch für Netzwerke mit uneinheitlicher Netzbogenlänge gilt. Mit Annahme 4) und Gl.30 lässt sich dann die Änderung der Helmholtz-Energie bei der Deformation berechnen:

$$\Delta F = -T\Delta S = (1/2)\, N\, k\, T\, (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \qquad (31)$$

ΔF entspricht der Deformationsarbeit bzw. der vom Netzwerk elastisch gespeicherten freien Energie. Bleibt das Volumen des Kautschuks bei der Deformation konstant, so ist

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \qquad (32)$$

Betrachtet man nur eine einfache, monoaxiale Dehnung als Spezialfall der Verformung, so fordert die Inkompressibilitätsbedingung [Gl.32], dass

$$\lambda_1 = \lambda \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \qquad (33)$$

Für die Änderung der freien Energie gilt dann:

$$\Delta F = (1/2)\, N\, k\, T\, [\lambda^2 + (2/\lambda) - 3] \qquad (34)$$

Die rücktreibende Kraft f für das Netzwerk errechnet sich gemäß Gl.7:

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial l}\right)_{T,V} = NkT \cdot (\lambda - \lambda^{-2})/l_0 \qquad (35)$$

Dividiert man beide Seiten der Gl.35 durch den Anfangsquerschnitt der unbelasteten Probe $A_0 = V_0/l_0$, so erhält man schließlich für die Nennspannung σ_N von N Ketten pro Volumen V:

$$\sigma_N = N_V kT \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = \frac{\rho RT}{M_{NW,N}} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \qquad (36)$$

N_V = Zahl Ketten pro Volumen = $(\rho / M_{NW,N}) \cdot N_A$
$M_{NW,N}$ = zahlenmittlere Molmasse elastisch wirksamer Netzwerkketten
ρ = Dichte der Elastomerprobe
R = universelle Gaskonstante $(k \cdot N_A)$

Nach Gl.36 nimmt die Spannung mit steigender Anzahl von Netzwerkketten pro Volumeneinheit zu. Auch die Erhöhung der Temperatur fügt zu einer Erhöhung der Nennspannung. Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt das mittlere Molgewicht der elastisch wirksamen Netzwerkketten, ihre Zahl pro Volumen aber steigt, d.h. mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt die Spannung zu.

III.6.4 Beschreibung realer Elastomere

Bei realen Elastomeren treten schnell Abweichungen von der einfachen Theorie (Gl.36) auf. So enthält z.B. die rücktreibende Kraft stets einen energieelastischen Anteil (s. III.6.3.1 Thermodynamische Beschreibung der Kautschukelastizität und Versuch V.7 Kautschukelastizität), da auch schon bei freien Ketten die innere Energie nicht vollständig von der Konformation unabhängig ist.

Zur Beschreibung der Spannungsdehnungskurven realer Elastomere wie dem im Praktikumsversuch V.7 Kautschukelastizität verwendeten PDMS (Polydimethylsiloxan) müssen also verschiedene, über die einfache Theorie hinausgehende Effekte berücksichtigt werden.

III.6.4.1 Das Neo-Hooksche Gesetz

Bei Elastomeren ist der lineare Anfangsbereich verschwindend klein, so dass man zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls (s. Kapitel III.4.1.2) andere Wege benötigt. Hier hilft Gl.36. Bei kleinen Dehnungen kann man $\lambda=1+\varepsilon$ und $\lambda^{-2}=(1+\varepsilon)^{-2} \approx 1-2\varepsilon$ setzen und erhält so für die Nennspannung

$$\sigma_N = N_V\, k\, T \cdot \left((1+\varepsilon)-(1-2\varepsilon) \right) = 3\, N_V\, k\, T \cdot \varepsilon \qquad (37)$$

Hiermit kann man das Anfangselastizitätsmodul $E_0 = \sigma_N / \varepsilon$ berechnen und erhält das

$$\text{Neo-Hooksche Gesetz}: \ \sigma_N = \frac{E_0}{3} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad ; \qquad E_0 = 3 N_V k T \qquad (38)$$

Die von Gl.36-38 beschriebene Beziehung zwischen σ und λ gilt nur für idealisierte Netzwerke (Annahmen siehe Beginn dieses Kapitels). Bei realen Elastomeren kann man diese Beziehung nur noch für den Anfangsbereich verwenden. Für Naturkautschuk gilt dies Beschreibung bis $\lambda=1.5$, für synthetische Polymere wie PDMS mit Füllstoffen nur noch bis höchstens $\lambda=1.1$. In diesem Bereich aber kann man mit Hilfe des Neo-Hookschen Gesetzes das Elastizitätsmodul von kautschukelastischen Materialien bestimmen [siehe Abbildung 49]:

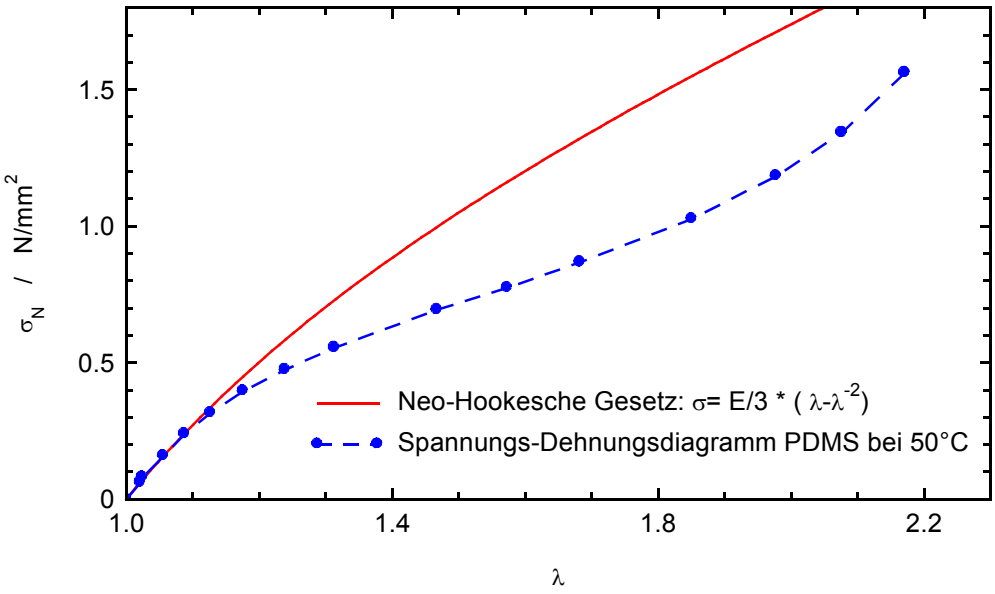


Abb. 49: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PDMS (Polydimethylsiloxan) und Beschreibung des Anfangsbereiches durch das Neo-Hooksche Gesetz.

III.6.4.2 Der Ansatz von Mooney und Rivlin

Bei größeren Dehnungen treten Abweichungen von der einfachen Theorie auf. So findet man experimentell, dass der nach Gl.36 definierte elastische Modul $G = \sigma / (\lambda - 1/\lambda^2) = [\sigma^*]$ (= "reduzierte Spannung") selbst von λ abhängt. Das rührt daher, dass die Forderung nach affiner Deformation des gesamten Netzwerkes (III.6.3.3, Annahme 5) mit steigendem λ immer weniger erfüllt ist. Ein Grund hierfür ist die nicht perfekt homogene Vernetzungsdichte, die zu verschieden hohen Kräften in verschieden Netzwerkbereichen führt.

Unter der Annahme, dass der Kautschuk inkompressibel und in nicht deformiertem Zustand isotrop ist, haben Mooney und Rivlin den Verlauf der reduzierten Spannung mit der Dehnung durch folgenden halbempirischen Ansatz angenähert:

$$\sigma = (2C_1 + 2C_2 / \lambda) \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \qquad (39)$$

C_1 und C_2 sind empirische Konstanten, die von λ unabhängig sind. Trägt man $[\sigma^*]$ gegen $1/\lambda$ auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $2C_2$ (nach der Gauß-schen Theorie affiner Netzwerke ergibt die entsprechende Auftragung eine Konstante bei $[\sigma^*] = 2C_1$.

Für Naturkautschuk gilt diese empirische Beschreibung bis λ=2.5, für synthetische Polymere wie PDMS mit Füllstoffen nur noch bis höchstens λ=1.4.

Nach Gl.39 ist der elastische Modul für den Grenzfall großer Deformationen d.h. für $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ gleich $2C_1$ und für kleine Deformationen ($\lambda^{-1} \rightarrow 1$ = Grenzfall für das affine Netzwerk-Modell) gleich $2C_1 + 2C_2$. Somit ist $2C_2$ bzw. sein normalisierter Wert C_2 / C_1 ein Maß dafür, wie stark sich mit zunehmender Dehnung Abweichungen von der affinen Deformation bemerkbar machen.

III.6.4.3 Verstärkung des Elastomers bei hohen Dehnungen

Bei größeren Dehnungen (Naturkautschuk ab λ=3, gefüllte synthetische Kautschuke ab λ=1.5) wird oft ein starker Anstieg von σ mit λ beobachtet. Die Ursachen für diese „Verstärkung“ des Elastomers können prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden: Vereinfachende Annahmen der Theorie, die das an sich entropieelastische Verhalten nicht korrekt wiedergeben sowie energieelastische Effekte, die das rein entropieelastische Verhalten des Elastomers verletzen:

- endliche Länge der Netzwerkketten
  Gl.36. beruht auf einer Gaußverteilung für die Konfigurationswahrscheinlichkeit (III.6.3.3, Annahme 3). Dies ist problematisch, da in einem vernetzen Elastomer die Kettenlänge zwischen zwei Netzpunkten stark beschränkt ist und die Gaußverteilung streng nur für sehr lange Ketten gilt. Bei großen Dehnungen sind daher Abweichungen von der idealen Theorie. Mit steigender Vernetzungsdichte nimmt dieser Effekt immer weiter zu.

- dehnungsinduzierte Kristallisation
  Bei kristallisationsfähigen Polymeren (z.B. Naturkautschuk) wird durch Dehnung parallele Ordnung der Ketten induziert. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung kristalliner Bereiche durch van der Waals-Kräfte. Hierdurch induziert man also physikalische Vernetzungsstellen, die bei noch größerer Dehnung dann wieder aufgebrochen werden müssen.

- Füllstoffe

  Viele kommerzielle Elastomere enthalten Füllstoffe [s. nebenstehende Abbildung 50]. In dem hier untersuchten PDMS sind dies meist sogenannte pryrogene Kieselsäuren, also im wesentlichen SiO_2. Diese liegen als feinverteilte, nanoskalige, ungefähr sphärische Partikel vor, die zur Agglomeration neigen. Die Aufgabe der Füllstoffe ist es, die häufig bei sehr kleinen Spannungswerten liegende Reißfestigkeit zu erhöhen. Dies wird realisiert durch zusätzliche Vernetzungspunkte über van-der-Waals-Bindungen zwischen verschiedenen Ketten und den Füllstoffen. Hiermit steigt zwar auch etwas der E-Modul und die maximale Reißdehnung sinkt, aber für die meisten praktischen Anwendungen ist eine Dehnung von 200-300% immer noch mehr als ausreichend, die Erhöhung der Reißfestigkeit ist dagegen gewünscht. So würde z.B. der im Praktikum (V.7 Kautschukelastizität) verwendete PDMS-Schlauch ohne Füllstoffe bereits bei einer Belastung von weniger als 1 N reißen, wäre dabei aber bereits um ca 600% gedehnt.

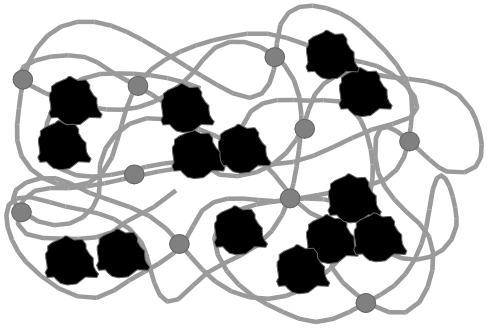


Abb. 50 Schematische Darstellung eines gefüllten Elastomers

  Die Füllstoffe haben jedoch neben der „Verstärkung“ des Elastomers noch andere Effekte: Die Spannungsdehnungsabhängigkeit des reinen Elastomers (Gl.36) sowie die empirische Beschreibung nach Mooney und Rivlin (Gl.39) werden in ihrem Gültigkeitsbereich deutlich reduziert. Dies ist verständlich, da jetzt die Kräfte nicht mehr rein auf dem Polymernetzwerk basieren.

  Außerdem weisen gefüllte Elastomere eine ausgeprägte Spannungserweichung (Mullins-Effekt) auf, d.h. bei der ersten Dehnung ist die benötigte Spannung deutlich höher als bei weiteren Dehnungsversuchen (Daher auch das Vordehnen eines neuen Kautschuks in der Versuchsbeschreibung (V.7 Kautschukelastizität).

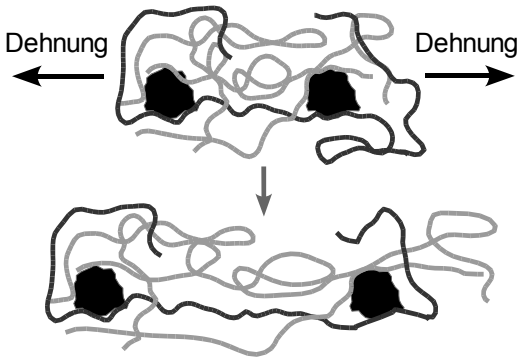


Abb. 51:
Slip-Page-Effekt: Die markierte Polymerkette muss bei der Dehnung an dem rechten Füllstoffteilchen entlang gleiten, da bereits vor der Dehnung das Polymersegment zwischen den beiden Füllstoffteilchen recht gestreckt vorliegt.

  Bei großen Dehnungen bewirken Füllstoffe einen deutlichen Anstieg der Spannung (s. a. Spannungsdehnungsdiagramm PDMS, Abb. 49) durch zusätzliche, energieelastische Beiträge zur benötigten Kraft. Dies wird bewirkt durch zwei Effekte: Zum einen den Slip-Page-Effekt, der schematisch in Abbildung 51 dargestellt ist. Hierbei müssen van-der-Waals-Bindungen zwischen Polymerketten und Füllstoffen zwar nicht getrennt, aber zumindest verschoben werden. die noch größeren Dehnungen kann es auch zum Abreißen von Polymerketten von Füllstoffen oder auch zum Zertrennen von Agglomeraten von Füllstoffen. In diesen beiden Fällen müssen van-der-Waals-Bindungen getrennt werden.

  Darüberhinaus verstärken Füllstoffe neben dem E-Modul auch das Verlustmodul des Materials, d.h. sie tragen zur Entstehung einer Hysterese bei.

III.6.4.4 Zeitabhängige Effekte, Hysterese

Bei realen Elastomeren tritt im Spannungsdehnungsdiagramm eine Hysterese auf, d.h. die Spannung in der Belastungskurve ist höher als die in der Entlastungskurve.
Ein wichtiger Beitrag zur Hysterese entsteht durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers. Bei idealer Elastizität antwortet das System auf das Anlegen einer Spannung mit einer augenblicklichen Dehnung, bei Entlastung mit einer vollständigen Rückbildung, ebenfalls ohne Zeitverzögerung. Reale Elastomere sind viskoelastisch, d.h. die Dehnung erfolgt mit Zeitverzögerung, eine Rückbildung erfolgt ebenfalls mit Zeitverzögerung und evtl. nicht vollständig. Für die qualitative Beschreibung der Viskoelastizität gibt es zwei einfache Modelle, die rechts in Abbildung 52 dargestellt sind. Das Kelvin-Voigt Modell als Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers (Dashpot), das Maxwell-Modell als Reihenschaltung dieser beiden Elemente. Im Kelvin-Modell ist die Ausbildung und die Rückbildung der Dehnung zeitverzögert, die Rückbildung ist jedoch vollständig. Im Maxwell-Modell tritt eine sofortige Dehnung auf, gefolgt von einem langsamen Kriechen zu etwas höherer Dehnung, die Rückbildung erfolgt schnell, aber nicht vollständig.

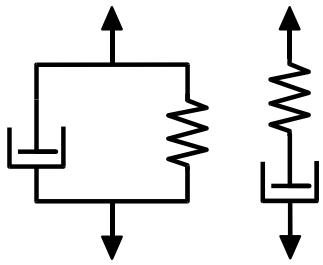


Abb. 52 Modelle der Viskolastizität: Kelvin-Voigt-Modell (links) und Maxwellmodell (rechts)

Beide Effekte können im realen Elastomer auftreten. Die Ketten im Elastomer sind zwar aufgrund der niedrigen Glastemperatur flexibel, dennoch erfolgt eine Änderung der Konfiguration nicht augenblicklich, sondern benötigt eine geringe Zeitspanne. Hierdurch erklärt sich auch die Versuchsanweisung (V.7 Kautschukelastizität), dass man immer nach dem Erhöhen der Kraft eine definierte Zeit vor dem Ablesen der Dehnung warten soll. Die Dämpfung entsteht zum einen durch das Einnehmen einer neuen Konfiguration, zum anderen aber auch durch Verschlaufungen oder Kontakte zu benachbarten Ketten. Da diese Behinderung beim Entspannen keine Rolle mehr spielen, erklärt sich auch die auftretende Hysterese: Bei der Dehnung ist die benötigte Kraft aufgrund dieser Behinderungen durch die anderen Elastomerketten höher als bei der Entspannung, auch die Geschwindigkeit der Rückbildung ist höher.

Zur Hysterese in der Spannungsdehnungskurve tragen aber auch sämtliche physikalischen Vernetzungspunkte bei. Sowohl die durch Füllstoffe dauerhaft vorliegenden als auch die durch dehnungsinduzierte Kristallisation entstehenden zusätzlichen Vernetzungspunkte müssen selbstverständlich nur bei der Dehnung überwunden werden, bei der Entspannung wird hierzu keine zusätzliche Kraft benötigt. Zum **Vergleich mit der Theorie** sollte daher stets die unter abnehmender Kraft gemessene **Abwärtskurve verwendet werden**, da diese weniger zusätzliche Beiträge enthält als die Aufwärtskurve.

Literatur zur Kautschukelastizität:

- F. Röthemeyer, F. Sommer: “Kautschuk Technologie” , Carl Hanser Verlag, München 2006
- J.E. Mark, B. Erman: "Rubberlike Elasticity, A Molecular Primer", John Wiley& Sons, New York (1988)
- L.R.G. Treloar: "The Physics of Rubber Elasticity", 3. Ed., Clarendon Press, Oxford (1975)
- P.J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)

III.7 Kunststoffanalyse

Dieses Kapitel befasst sich in kurzer Form mit dem Problem der Identifizierung unbekannter Kunststoffe. Dieser Aspekt ist auch für das Recyling-Problem von Kunststoffen von Interesse, zumindest für den Weg der sortenreinen Wiedergewinnung.

Polymere selbst sind meist transparent und farblos. Nur in Ausnahmefällen besitzen sie von Natur aus oder durch die Herstellung eine Eigenfarbe, wie z.B. die braunen Phenoplaste. Polymere sind mit verschiedenen Materialien gut einfärb- und füllbar. Demzufolge kann die Farbe kein Charakteristikum bezüglich des Erkennens sein, auch wenn z.B. Autoreifen immer schwarz sind. Gleiches gilt für die Transparenz, die wesentlich durch Füllstoffe beeinflußt wird. Auch die Oberfläche eignet sich schlecht zur Charakterisierung. Zwar gilt Polymethylmethacrylat als kratzempfindlich, und Polyethylen weist eine wachsartig fettige Griffigkeit auf, diese Eigenschaften können jedoch durch Füllstoffe verändert werden. Nur bei den Fasern gibt es ein relativ sicheres Unterscheidungsmerkmal: Naturfasern zeigen unter dem Mikroskop eine unregelmäßige Oberfläche, während die Oberflächen von Synthesefasern gleichmäßig erscheinen.

Das allgemeine Vorgehen zur Kunststoffanalyse ist ein vielstufiges und kompliziertes Verfahren, das hier nur ansatzweise dargestellt werden kann. Bei im Alltag vorkommenden Kunststoffen ist das Vorgehen einfacher, da durch Vorinformationen über typische Verwendungszwecke die Zahl der möglichen Kunststoffe stark eingeschränkt ist.

Am Anfang der Kunststoffanalyse stehen verschiedene, einfache Vorproben wie die Feststellung der Löslichkeit, der Dichte und des Erweichungs- und Schmelzverhaltens. Anschließend wird auf die Anwesenheit wichtiger Heteroelemente wie Stickstoff, Halogene und Schwefel geprüft. Hieran kann sich ein systematischer, vor allem auf der Löslichkeitsprüfung und einigen einfachen, spezifischen Tests beruhender Analysengang anschließen. Weiterhin gehört zur vollständigen Kunststoffanalyse die Bestimmung anorganischer oder organischer Füllkörper oder sonstiger Begleitstoffe wie Stabilisatoren, Weichmacher oder Flammschutzmittel.

Liegen die zu untersuchenden Kunststoffe nicht in feinverteilter Form vor, so sind sie vor ihrer Untersuchung in geeigneter Weise zu zerkleinern. Hierzu eignet sich das Zermahlen - gegebenenfalls nach Zugabe von Trockeneis oder flüssigem Stickstoff, wodurch zähe oder elastische Kunststoffe spröde werden. Anorganische oder organische Beimengungen sind vor der Untersuchung durch Extraktion abzutrennen. Umgekehrt können nichtvernetzte Polymere durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln von Füllstoffen oder Verstärkungsmaterialien (Glasfasern, Ruß) abgetrennt werden. Das Polymere kann dann durch Ausfällen (Eintropfen in Methanol) zurückgewonnen werden.

III.7.1 Einfache Proben

III.7.1.1 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung von Kunststoffen ist insbesondere dann problematisch, wenn es sich nicht um kompakte Probekörper handelt. Beim Vorliegen pulverförmiger oder granulierter Proben muß das Volumen pyknometrisch oder mittels Auftriebsverfahren (Mohrsche Waage) bestimmt werden. Einfacher ist häufig das sogenannte Schwebeverfahren, bei dem die Probe in einer Flüssigkeit gleicher Dichte zum Schweben gebracht wird. Die Dichte der Flüssigkeit kann dann in bekannter Weise mit Aerometern gemessen werden. Als Flüssigkeiten eignen sich wäßrige Zinkchloridoder Magnesiumchlorid-Lösungen, bei Dichten unter 1 g/cm^3 Methanol-Wasser-Gemische.

Stehen Probekörper zur Verfügung, kann die Dichte über die Verdrängungsmethode bestimmt werden.

Der einfachste Test zur Dichte ist der Schwimmtest mittels einer verschiedener Flüssigkeiten.

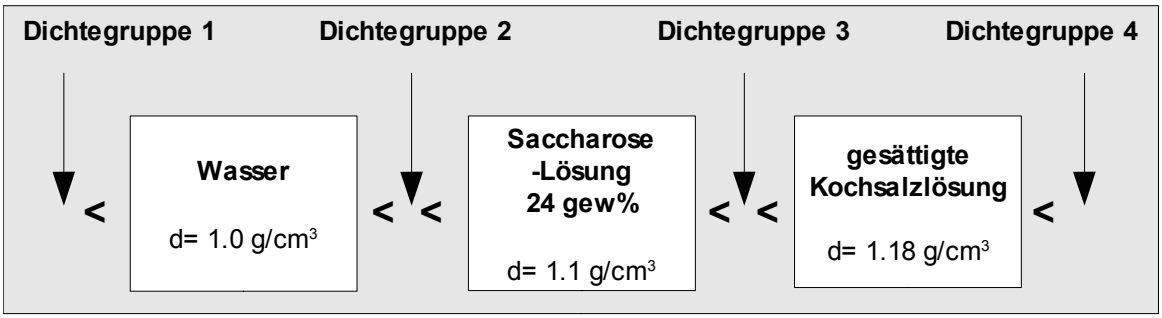


Abb. 53 Schwimmtest zur Abschätzung der Dichte von Kunststoffen

Hiermit kann man zwar nur den Dichtebereich bestimmen, häufig genügt dies bereits zur Unterscheidung von verschiedenen Kunststoffen oder zumindest zur deutlichen Einschränkung der Möglichkeiten, wie ein Blick auf Tabelle 11, vor allem auf die dort grau unterlegten Verpackungskunststoffe zeigt.

Tabelle 11: Rohdichten einiger wichtiger Kunststoffe
(grau unterlegt: Alltagskunststoffe in der Lebensmittel-Verpackungsindustrie)

Dichte [g/cm³]	Kunststoff	Dichte [g/cm³]	Kunststoff
0,8	Silikongummi	1,17-1,20	Polyvinylacetat
0,85-0,92	Polypropylen (PP)	1,19-1,35	Weich-PVC (ca. 40% Weichmacher)
0,89-0,93	Hochdruck-Polyethylen (PE)	1,20-1,26	vernetzte Polyurethane
0,91-0,93	Polyisobutylen	1,21-1,31	Polyvinylalkohol
0,92-1,0	Naturkautschuk	1,38-1,41	Hart-PVC
0,94-0,98	Niederdruck-Polyethylen (PE)	1,34-1,40	Celluloid
1,01-1,05	Polyamid-1,1 / 1,2	1,38-1,41	Polyethenterephthalat (PET)
1,04-1,08	Polystyrol (PS)	1,47-1,55	nachchloriertes PVC
1,06-1,10	Styrol-Acrylnitril-Copolymere	1,50-2,00	anorg. gefüllte Phenoplaste und Aminoplaste
1,11-1,14	Epoxidharze	1,80-2,30	glasfasergefüllte Polyester- und Epoxid-Harze
1,14-1,17	Polyacrylnitril	1,86-1,88	Polyvinylidenchlorid
1,16-1,20	Polymethylmethacrylat (PMMA)	2,10-2,30	Polytetrafluorethylen (Teflon)

III.7.1.2 Löslichkeit

Der nächste einfache Test ist die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. In Tabelle 1 ist die Löslichkeit verschiedener Kunststoffe in gängigen Lösungsmitteln zusammengestellt. Zur Prüfung der Löslichkeit gibt man etwa 0,1 g des möglichst feinverteilten Kunststoffs in ein Reagenzglas und setzt 5 - 10 ml des Lösungsmittels zu. Man schüttelt im Verlauf von einigen Stunden mehrfach und beobachtet eine evtl. Quellung der Probe. Zur Beschleunigung kann gegebenenfalls erwärmt (Wasserbad) oder ein Ultraschallbad benutzt werden.

Tabelle 12 : Lösungs- und Fällungsmittel einiger wichtiger Polymere (grau unterlegt: Alltagskunststoffe in der Lebensmittel-Verpackungsindustrie)

Polymeres	Lösungsmittel	Fällungsmittel
Polyethylen, isotakt. Polypropylen	p-Xylol*, Trichlorbenzol*, Dekan* Dekalin* (*evtl. bei höheren Temp.)	Aceton, Diethylether, niedere Alkohole
atakt. Polypropylen	Kohlenwasserstoffe (KW), Isoamylacetat	Ethylacetat, Propanol
Polybutadien, Polyisopren	aliphatische & aromatische KW	Aceton, Diethylether, niedere Alkohole
Polystyrol	Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Cyclohexanon, Butylacetat, CS2, Essigsäureethylester	niedere Alkohole, Diethylether, Hexan
Polyvinylchlorid	THF, Cyclohexanon, Methylethylketon, DMF	Methanol, Aceton, Heptan
Polytetrafluorethylen	unlöslich	
Polyvinylalkohol	Wasser, DMF*, DMSO*	KW, Methanol, Aceton, Diethylether
Polyvinylacetat	Benzol, Aceton, Chloroform, Methanol, Butylacetat	Diethylether, Petrolether, Butanol
Polyacryl- und Polymethacrylsäureester	Chloroform, Aceton, Ethylacetat, THF, Toluol	Methanol, Diethylether, Petrolether
Polyacrylamid	Wasser	Methanol, Aceton
Polyacrylsäure	Wasser, verd. Alkalilaugen, Methanol, Dioxan, DMF	KW, Methylacetat, Aceton
aliphatische Polyester	Chloroform, Ameisensäure, Benzol	Methanol, Diethylether, aliphat. KW
Polyethenterephthalat (PET)	m-Kresol, o-Chlorphenol, Nitro-benzol, Trichloressigsäure	Methanol, Aceton, aliphat. KW
Polyamide	Ameisensre, konz. Schwefelsre, DMF, m-Kresol	Methanol, Diethylether, KW
Polyurethane (unvernetzt)	Ameisensre, γ-Butyrolacton, DMF, m-Kresol	Methanol, Diethylether, KW
Polyethylenoxid	Benzol, Wasser, DMF	aliphat. KW, Diethylether
Polydimethylsiloxan	Chloroform, Heptan, Benzol Diethylether	Methanol, Ethanol
Polycarbonat	Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. DCM), Chlorbenzol	Methanol, Aceton

III.7.2 Weitergehende Charakterisierungen

Hier soll das weitere Vorgehen bei Kunststoffanalysen kurz diskutiert werden. Für ausführlichere Darstellungen siehe bitte Literatur, z.B.

1) A. Krause, Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, Hanser, München 1970
2) W. Hellerich, Werkstoff-Führer Kunststoffe, Hanser, München 1978
3) R. P. Brown, Taschenbuch der Kunststoff-Prüftechnik, Hanser, München 1984

III.7.2.1 Abtrennen von Hilfsstoffen

Kunststoffe enthalten Hilfsstoffe wie z.B. flammhemmende Zusätze, Stabilisatoren, Antioxidantien, Weichmacher, Füllstoffe, Schlichten und Pigmente. Das Abtrennen dieser Zusätze ist deswegen wichtig, weil sie das Ergebnis der Analyse verfälschen können. Durch Lösen des Polymers kann man Füllstoffe durch Zentrifugieren abtrennen. Weichmacher und Stabilisatoren dagegen lassen sich extrahieren. Dazu extrahiert man eine Probe des Kunststoffs in einer Soxhlet-Apparatur in der Regel ca. 12 Stunden zur vollständigen Abtrennung. Als Extraktionsmittel dienen für stickstoffhaltige Stabilisatoren Methanol oder Diethylether, für Phenole und Amine als Antioxidantien Chloroform. Als Weichmacher dienen vorwiegend Phthalsäureester, die mit Diethylether extrahiert werden.

III.7.2.2 Verhalten von Kunststoffen beim Erwärmen

Nicht vernetzte thermoplastische Kunststoffe erweichen im allgemeinen beim Erwärmen und beginnen bei weiterem Erhitzen in einem meist recht breiten und nicht scharf begrenzten Temperaturbereich zu fließen. Teilkristalline Polymere besitzen in der Regel engere Schmelzbereiche, die aber auch stets weniger scharf sind als die Schmelzpunkte von niedermolekularen kristallinen Stoffen. Oberhalb der Fließtemperatur beginnt dann die als thermischer Abbau bezeichnete chemische Zersetzung der Probe, die Pyrolyse.

III.7.2.2.a Pyrolysetest

Man gibt etwa 100 mg des Kunststoffs in ein Glühröhrchen, an dessen offenem Ende sich ein angefeuchtetes pH-Papier befindet. Je nach der Färbung des pH-Papiers lassen sich die Kunststoffe in verschiedene Klassen einteilen.

III.7.2.2.b Schmelzverhalten

Auch die Erweichungs- bzw. Schmelzbereiche können zur Charakterisierung herangezogen werden. Die Bestimmung der Erweichungsbereiche von Kunststoffen kann mit den in der organischen Chemie üblichen Methoden (Schmelzpunktröhrchen, Heiztisch, Mikroskop) erfolgen. Zu beachten ist, daß das thermische Verhalten häufig stark von der Geschwindigkeit des Aufheizens abhängig ist. Genaue Daten sind nur mit Hilfe der Differentialthermoanalyse, der Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex oder der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul u.a.) möglich.

III.7.2.2.c Brennprobe

Tabelle 13 zeigt das Verhalten der wichtigsten Kunststoffe bei der Brennprobe. Hierbei ist auf die Färbung der Flamme und den Geruch der Dämpfe besonders zu achten (Zur Beachtung: viele Kunststoffe enthalten flammhemmende Zusätze!)

Tabelle 13: Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
nicht brennbar		--	Silikone, Polyimide
		stechend, nach Flußsäure	Polytetrafluorethylen Polytrifluorchlorethylen
schwer entzündbar verlischt außerhalb der Flamme	hell, rußend hellgelb	Phenol, Formaldehyd Ammoniak, Amine	Phenoplaste Aminoplaste
	grüner Saum	Chlorwasserstoff	Chlorkautschuk, PVC, Polyvinylidenchlorid (ohne brennbare Weichmacher)
verlischt außerhalb der Flamme	leuchtend, rußend gelb, grauer Rauch		Polycarbonate Silikongummi
	gelborange, blauer Rauch	verbranntes Horn	Polyamide
brennt in der Flamme, verlischt außerhalb langsam oder nicht	gelb leuchtend, Zersetzung	Phenol, verbranntes Papier kratzend	Phenolharzschichtstoffe Polyvinylalkohol
	leuchtend, rußend	süßlich, Stadtgas	Polystyrol
	gelborange, rußend	süßlich, aromatisch	Polyethenterephthalat
	gelb, blauer Rand	stechend (Isocyanat)	Polyurethane
	gelb, blauer Kern	Paraffin	Polyethylen, Polypropylen

IV Hinweise zur Durchführung der Polymerversuche

Nach den theoretischen Grundlagen der Polymerchemie werden nun in diesem Kapitel allgemeine Hinweise zur Durchführung der Versuche gegeben. Kapitel V Beschreibung der einzelnen Versuche enthält zu allen durchzuführenden Versuchen eine ausführliche Beschreibung incl. Versuchsdurchführung.

IV.1 Lehrbücher, Praktikumsbücher, Tabellenwerke

Allgemeine Lehrbücher (zur Vertiefunq der theoretischen Grundlagen):

B. Tieke: „Makromolekulare Chemie“, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005);

M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier: „Makromolekulare Chemie“, 3. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel (2003);

H.G. Elias: „Makromoleküle“, 6. Auflage, 2 Bde. Hüthig, Basel (1999);

J.M.G. Cowie: „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Viewig, Brauschweig (1997);

P. Munk: „Introduction to Macromolecular Science“, Wiley (1989);

B. Vollmert: "Grundriß der makromolekularen Chemie" 5 Bde. in Kassetten, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988);

P. C. Hiemenz: „Polymer Chemistry“, The Basic Concepts, Marcel Dekker, New York (1984);

Praktikumsbücher:

D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter: „Praktikum der Makromolekularen Stoffe“, Wiley-VCH, Weinheim (1999);

W.R. Sorenson, T.W. Campbell: "Preparative Methods of Polymer Chemistry“, John Wiley & Sons, New York (1969);

S.H. Pinner: "A Practical Course in Polymer Chemistry", Pergamon Press, New York (1961);

P. Rempp, E.W. Merrill: „Polymer Synthesis“, Hüthig, Basel (1986);

Tabellenwerk: (Datensammlung)

I. Brandrup, E.H. Immerqut: "Polymer-Handbook", John Wiley & Sons, 3. Ed. New York (1989)

IV.2 Experimentelles

Die Durchführung der Versuche darf nur nach erfolgter Sicherheitsbelehrung durchgeführt werden. Das Tragen geeigneter Schutzkleidung ist selbstverständlich Vorraussetzung. Die Laborordnung und die Sicherheitsvorschriften sind hierbei unbedingt zu beachten.

IV.2.1 Einwaagen und Laborprotokoll

Grundsätzlich sind sämtliche Einwaagen und Prozessführungen (z.B. Reinigung der Monomere, Dauer und Temperatur der Reaktionsführung, bei verschiedenen Temperaturstufen zusätzlich die Zeiten der Temperaturänderung) in einem handschriftlichen Laborprotokoll zu notieren.

Grundsätzlich werden **alle Zugaben gewogen**, auch **volumenkontrollierte Zugaben mittels Pipetten** werden mit Hilfe **der Waage nachkontrolliert**, da dies die deutlich genauere Methode darstellt. Die ideale Einwaage enthält das Leergewicht des Gefäßes und die Gesamtgewichte nach Zugabe der einzelnen Stoffe, da nur dies eine evtl. notwendige Fehlersuche ermöglicht. Die **minimale Einwaage** (bei Verwenden der Tara-Funktion der Waage, ist ungenauer, ermöglicht aber noch eine Fehlerrechnung) enthält dann das **Leergewicht des Gefäßes, die Reihenfolge der Einwaage und die Einzeleinwaagen der Edukte**. Hierbei sollten prinzipiell kleinere Mengen zuerst eingewogen werden.

Evtl. auftretende Besonderheiten (z.B. kein Niederschlag beim Ausfällen) sind ebenfalls im Laborprotokoll zu notieren, sollten aber auch direkt mit dem betreuenden Assistenten besprochen werden. **Die abzugebenden Versuchsprotokolle müssen selbstverständlich ebenfalls die vollständigen Einwaagen enthalten**.

IV.2.2 Durchführung von Polymerisationsreaktionen

Die Aufgabenstellungen und die experimentelle Durchführung der einzelnen Versuche werden im Abschnitt 3 (praktischen Teil) beschrieben. Grundsätzlich müssen folgende Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

IV.2.2.1 Monomere

Alle zur Synthese von Polymeren eingesetzten Monomere müssen sehr rein sein. Die zur Polymerisation verwendeten Monomere (Styrol, α-Methylstyrol, Methylmethacrylat, Methacrylsäure) werden vom Hersteller mit Stabilisatoren = Polymerisations-Inhibitoren (z.B. 0,1-1% Hydrochinon, 4-tert-Butylbrenzkatechin u.a.) versetzt, um eine unerwünschte, vorzeitige Polymerisation während der Lagerung und des Transports zu verhindern.

Vor der Polymerisation müssen diese Monomere durch eine **Vakuumdestillation** vom Inhibitor befreit, d.h. **entstabilisiert** werden. Die Destillation ist langsam unter Verwendung einer Siedekapillare und einer Füllkörperkolonne durchzuführen. Als Wärmequelle verwendet man ein Wasserbad oder einen Heizpilz (Schutzbrille nicht vergessen!).

Bei leichtflüchtigen Monomeren (z.B. Methylmethacrylat) muss die Vorlage mit Eiswasser gekühlt werden. Um kondensierende Monomerreste aus der Vakuumpumpe (Membranpumpe mit Kontroller) zu entfernen, sollte man die Pumpe nach Destillation und Abkoppeln von der Apparatur mit 3-5 ml Aceton durchspülen und noch weitere 3-5 Minuten laufen lassen. Man destilliere jeweils nur soviel Monomer, was man für den entsprechenden Versuch braucht. Die destillierten Monomere müssen bis zu ihrer Weiterverarbeitung lichtgeschützt und kühl (am besten im Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Reste von destillierten Monomeren dürfen nicht in die Vorratsgefäße für stabilisierte Monomere zurückgegeben werden (Verringerung der Haltbarkeit!); Monomerreste werden zusammen mit Lösungsmittelabfällen in den bereitgestellten Behältern gesammelt und entsorgt.

IV.2.2.2 Initiatoren

Die zum Starten radikalischer Polymerisationen verwendeten Initiatoren (AIBN: α,α´-Azo-isobutyronitril, Dibenzoylperoxid, TBPEH: t-Butyl-per-ethylenhexanoat, $K_2S_2O_8$) sind thermisch labile Verbindungen, die sich in unverdünntem Zustand schon bei 40-50°C explosionsartig zersetzen können. **Initiatoren** daher vor **Wärme und Sonnenlicht** schützen! Beim Arbeiten mit Azo-Verbindungen und Peroxiden stets Schutzbrille tragen!

IV.2.2.3 Inertgasatmosphäre

Der Sauerstoff der Luft übt durch den Biradikal-Charakter des O_2-Moleküls bei radikalischen Polymerisationen eine starke Inhibitorwirkung aus (Desaktivierung von Radikalen). Kleine Sauerstoffmengen im System können bereits zu unbestimmt langen Inkubationszeiten oder gar zur völligen Verhinderung einer radikalischen Polymerisation führen. Es ist daher verständlich, dass man eine radikalische Polymerisation stets unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff, d.h. unter Stickstoff oder Argon oder in Vakuum durchführen muss. Besonders wichtig ist dies bei kinetischen Untersuchungen (Versuche: "Substanz"- und "Lösungs-Polymerisation", „Kettenübertragung"), die durch die Anwesenheit von undefinierten Sauerstoffmengen zu falschen nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen (die stationäre Radikalkonzentration liegt unter den üblichen Polymerisationsbedingungen in der Größenordnung von 10^{-8} Mol dm^{-3} !).

IV.2.2.4 Polymerisationstemperatur und -Dauer

Um bei den verschiedenen Polyreaktionen die jeweils erwünschten Umsätze zu erzielen, sind die angegebenen Reaktionstemperaturen und -Dauer genau einzuhalten. Die Kontrolle der Temperatur sollte sinnvollerweise im Reaktionsgefäß und nicht im Wasserbad erfolgen.

Es sollte ebenso selbstverständlich sein, dass die Umsätze aus der Masse des erhaltenen Polymers und der Masse des zur Polymerisation tatsächlich eingesetzten Monomers (unter Berücksichtigung aller Edukte) bzw. bei Entnahme von Proben aus dessen bekanntem Bruchteil berechnet werden.

IV.2.2.5 Isolierung der Polymerproben

Die auf verschiedenem Weg hergestellten Polymerproben werden in den meisten Fällen durch eine Fällung isoliert.

Bei der **Fällung** wird die Lösung des Polymers langsam, unter Rühren zu einem - im Becherglas vorgelegten - großen Überschuss eines Nichtlösers (= Fällungsmittels "FM") gegeben (nicht umgekehrt!). Die Polymerlösung kann bei der Polymerisation direkt anfallen (Beispiel: "Lösungs-Polymerisation") oder durch homogene Vermischung eines Monomer-Polymergemisches mit einem indifferenten Lösungsmittel ("LM") hergestellt werden (Beispiel: "Substanz-Polymerisation"). Die angegebenen Mengen für LM und FM sind stets einzuhalten.

Das **Waschen** des flockig, faserig oder pulverig ausgefallenen Polymers erfolgt - nach Abdekantieren der zuerst anfallenden Mutterlauge (= Monomer / LM / FM -Gemisch) - im selben Becherqlas durch wiederholtes Zugeben von reinem FM, Umrühren, Absetzenlassen und Abdekantieren der Waschflüssigkeit (insgesamt drei mal). Erst nach dem letzten "Waschgang" wird abfiltiert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch bei den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Das immer noch weit verbreitete Waschen von Niederschlägen auf einer Fritte oder Nutsche hat bei gefällten Polymeren eine nur geringe Reinigungswirkung. Oft klumpen dann die Niederschläge zu kompakten, gel- bzw. glasartigen Massen zusammen, die sich nur sehr langsam trocknen lassen.

Beim **Trocknen** der abfiltrierten Polymerproben im Vakuumtrockenschrank sollte stets ein schwacher Luftstrom durch den Schrank gesaugt werden. Dies erreicht man, indem man nach Evakuierung des Trockenschrankes bei weiterlaufender Vakuumpumpe das Belüftungsventil des Trockenschrankes ganz wenig öffnet. Durch diese Maßnahme wird die Trocknungszeit trotz der etwas geringeren stationären Unterdrucke im Schrank deutlich verkürzt.

IV.3 Versuchsprotokolle

Zunächst soll ein Versuchsprotokoll natürlich die grundlegenden Informationen über das Praktikum und die Durchführenden enthalten:

- **Benennung des Praktikums** (Polymer-Grundpraktikum) und des entsprechenden Versuches (siehe einzelne Versuchsvorschriften!).
- **Namen** der den Versuch durchführenden Praktikanten und das Semester (SS/WS. . . . .). Der Name des Autors des Protokolls sollte besonders gekennzeichnet sein.
- **Datum** (sowohl der Versuchsdurchführung als auch der Erstellung des Protokolls und der Durchführung evtl. Korrekturen)

Danach sollte in einer

- **Einleitung** (kurze Vorstellung des Versuches und Beschreibung der Durchführung)

zunächst eine **kurze Vorstellung des Versuches** (z.B. was für eine Polymerisations- oder Charakterisierungsmethode wird verwendet, Abgrenzung und Vorteile gegenüber anderen Polymerisations- oder Charakterisierungsmethoden) gegeben werden, bei Polymerisationsmethoden ist dann kurz auf die **technische Bedeutung** (typische Polymere mit technischer Bedeutung, Massenpolymer oder Spezialpolymer) einzugehen.

Dann sollte in einer

- **Experimentellen Durchführung**

kurz die Durchführung des Versuchs beschrieben werden. Da dies in der Aufgabenstellung ausführlich beschrieben ist, kann dieser Abschnitt **sehr kurz** sein, evtl. auftretende Besonderheiten (schlechtes Abtrennung trotz Zentrifugation, Änderung von Reaktionszeiten nach Absprache mit der Praktikumsleitung oder ähnliches) sollen jedoch auf jeden Fall hier erwähnt werden. Dieser Abschnitt soll selbstverständlich keine Einwaagen enthalten.

Die **Auswertung** soll entsprechend der Aufgabenstellung wiedergegeben werden, also folgendes enthalten:

- Die **vollständige Einwaage** in übersichtlicher Form (Tabelle, normalerweise bei der jeweiligen Aufgabe oder zusammengefasst in einem eigenen Kapitel)
- zu **jeder Teilaufgabe** jeweils in einem eigenen Abschnitt die Aufgabenstellung, die verwendeten Formeln bzw. Gleichungen, Benennung bzw. Definition verwendeter Größen mit Angabe der Dimensionen und die durchgeführte Auswertung.
- Graphische **Darstellungen** sind vollständig (inkl. Dimensionen) zu beschriften.
- Sämtliche zur Rechnung verwendete Größen (Temperatur, Dichte, Molgewicht Edukte, etc.) sind selbstverständlicherweise im Protokoll zu vermerken.

Auf jeden Fall enthalten sein muss eine **Diskussion der Ergebnisse**. Diese ist am besten bei der jeweiligen Teilaufgabe oder in einem gesonderten Abschnitt durchzuführen. Insbesondere soll dabei auf den **Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Voraussagen der Theorie** eingegangen werden. Weichen die **Ergebnisse von den Vorhersagen der Theorie** ab, so sollte man auch **zugrundeliegende Annahmen der Theorie** (z.B. Vereinfachungen in der Idealkinetik) und **deren Gültigkeit** im vorliegenden Experiment diskutieren.

Den Abschluss bildet die Beantwortung **evtl. Zusatzfragen** (siehe Aufgabenstellung) sowie eine **qualitative Betrachtung der möglichen Fehlerquellen**.

Selbstverständlich enthält ein Protokoll Angaben zur verwendeten **Literatur** (Praktikumsskript, Lehrbücher, Veröffentlichungen in Fachzeitschriften). Die Abgabe sollte, wenn möglich, in digitaler Form (Word/Excel, Postscript, Adobe pdf-Format oder ähnliches) per Email oder USB-Stick erfolgen.

Bei genauer Beachtung der in den einzelnen Versuchsbeschreibungen gemachten Angaben und Bemerkungen sowie der oben unter "Experimentelles" diskutierten besonderen Gesichtspunkte führen alle Versuche des Polymergrundpraktikums zu sinnvollen Ergebnissen. Nicht gelungene Versuche müssen nach Rücksprache mit dem Assistenten wiederholt werden.

V Beschreibung der einzelnen Versuche

V.1 Substanz-Polymerisation

Aufgabenstellung

1. Polymerisation von Styrol in Substanz bei 60°C
   mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen für jeweils 4h Polymerisationsdauer.
2. Bestimmung des Umsatzes U (in%) unter Berücksichtigung aller Edukte.
3. Bestimmung des Viskositätsmittels des Polymerisationsgrades $P_{\eta}^{int} = M_{\eta}^{int} / M_{Mon}$.
4. Regression der Umsatz -Zeit - Wertepaare für t = 0h [U = 0%] und t = 4h mit Hilfe der integrierten Umsatz-Geschwindigkeit-Gleichung

   $$U = 100 [1 - \exp (- p t)]$$

   wobei $p = 3.600\ k_w (2 f k_z [I]_0 / k_{ab})^{1/2}$ ein kinetischer Anpassungsparameter ist (siehe Kinetik der radikalischen Polymerisation).
   Darstellung der experimentellen Werten gemeinsam mit den theoretischen Kurven (berechnet mit der obigen Umsatz-Geschwindigkeit-Gleichung) in einem Diagramm
   U gegen t, die Zeitachse bis ca 20h.
   Nach Ableitung der U - t - Gleichung nach t Berechnung der Anfangs-Polymerisationsgeschwindigkeiten $v_{Br}^{U,0}$ für t = 0 in %Umsatz / Stunde für alle Proben.
5. Umrechnung der experimentell über den Umsatz bestimmten Geschwindigkeiten in die kinetisch relevante Einheit: Mol $dm^{-3}\ s^{-1}$ (= $v_{Br,exp}^{0}$) nach

   $$v_{Br,exp}^{0} = v_{Br}^{U,0} [\rho_{Mon} / (M_{mon} 360)]$$

   wobei ρ_{Mon}=0,87 g/cm^3 die Dichte des monomeren Styrols bei der Polymerisationstemperatur ist.

   Berechnung der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten $v^0_{Br,ber}$ für f = 1 aus $[M]_0$, $[I]_0$ mit den Geschwindigkeitskonstanten

   k_z = 1,24 x 10-5 s-1 ,
   k_w = 1,76 x 102 dm3 Mol-1 s-1 und
   k_{ab} = 7,20 x 107 dm3 Mol-1 s-1 .

   Für die Anfangskonzentrationen an Monomer und Initiator (jeweils in Mol dm^{-3}) wird näherungsweise das Volumen des Styrols bei 60 °C als Gesamtvolumen verwendet. Aus den erhaltenen Werten für $v_{Br,exp}^{0}$ und $v_{Br,ber}^{0}$ sind die Radikalausbeuten f für alle Polymerisationsansätze zu berechnen.
6. Umrechnung der P_{η}^{int} - Werte in die integralen Zahlenmittel P_n^{int} : Unter Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung für alle Polymerisate (Dispersität = $P_w / P_n = 2$) und mit dem Mark-Houwink-Exponenten von 0,69 erhält man die Zahlenmittel des Polymerisationsgrades aus den entsprechenden Viskositätsmittel nach $P_n^{int} = P_{\eta}^{int} / 1.86$ (siehe „Polymolecularity Corrections Factors“ in I. Brandrup / E.H. Immergut: Polymer Handbook 3. Ed., John Wiley 1989, VII/149).
   Da unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen der Einfluss der abnehmenden Monomerkonzentration auf den Polymerisationsgrad durch die gleichzeitige Abnahme der Initiatorkonzentration nahezu aufgehoben wird, können die momentanen Zahlen-

mittel für den Anfangszustand in guter Näherung mit den integralen Werten gleichgesetzt werden, d.h. $P_n^0 \approx P_n^{int}$ (nur wenn $[I] = [I]_0$ = konstant ist, erfolgt die Berechnung der momentanen Zahlenmittel P_n^0 für den Anfangszustand der Polymerisation aus den P_n^{int}-Werten und den jeweiligen Umsätzen, wie es unter „Polymerisationsgrad“ und bei H.Gerrens: „Reaktionstechnik der Polyreaktionen“ in E. Fitzer und W. Fritz: „Technische Chemie“, Springer-Verlag, Berlin 1975, Seite 501 beschrieben ist).

7. Berechnung der hydrodynamischen Molekülradien Rh aller Proben aus M_W^{int} und $[\eta]$

   nach $R_h = \sqrt[3]{\frac{3 M_W^{int} [\eta]}{10 \pi N_A}}$ (N_A = Avogadro-Zahl, R_h in nm).

8. Auftragung von $v_{Br,exp}^0$ gegen $\sqrt{[I]_0}$ mit linearer Regression.
9. Auftragung von P_n^0 gegen $1/\sqrt{[I]_0}$ mit linearer Regression.
10. Bestimmung der Übertragungskonstante des Styrols $C_{Ü,M}$ sowie der Kopplungskonstante k über die Auftragung von $1/P_n^0$ gegen $v_{Br,exp}^0 / [M]_0^2$ unter Annahme der Gültigkeit der Idealkinetik nach

$$\frac{1}{P_n^0} = \frac{V_{ab}}{k\, v_{Br,exp}^0} + C_{Ü,M} = \frac{k_{ab}[R\sim\sim\sim M^*]^2}{k\, k_W [R\sim\sim\sim M^*][M]_0} + C_{Ü,M}$$

$$= \frac{k_{ab} k_W [R\sim\sim\sim M^*][M]_0}{k\, k_W^2 [R\sim\sim\sim M^*][M]_0^2} + C_{Ü,M} = \frac{k_{ab}}{k\, k_W^2} \cdot \frac{v_{Br,exp}^0}{[M]_0^2} + C_{Ü,M}$$

Welche Information liefert die Übertragungskonstante zum Monomer im Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad ?

Die Messwerte und die daraus berechneten Ergebnisse sind übersichtlich in Tabellenform zusammenzufassen. Die Diskussion der Ergebnisse sollte selbstverständlich eine Diskussion der Auftragungen (8-10) im Vergleich mit der Theorie beinhalten.
Welche Information enthält der Achsenabschnitt der Auftragung in Aufgabe 8 ?

Polymerisation

In vier 100 ml Erlenmeyer-Kolben werden je 19,5 mg, 78,0 mg, 175,5 mg und 312 mg Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) und anschließend 20 g (192,0 mMol) entstabilisiertes Styrol (Sdp. 46° C/27mbar) gegeben **(bitte alle Zugaben wiegen)**. Die Lösungen werden solange umgeschwenkt, bis sich das AIBN aufgelöst hat. Um eine frühzeitige Polymerisation zu vermeiden, müssen die Lösungen - falls man die Polymerisation nicht gleich starten kann - bis zu ihrer Weiterverarbeitung lichtgeschützt und kühl (am besten im Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Die Polymerisationen werden in Reagenzgläsern mit Schliffhals aus $Duran_{50}$-Glas durchgeführt. Von den vier Lösungen werden je 5 ml entnommen und in saubere Reagenzgläser eingefüllt (**leere + gefüllte Reagenzgläser wiegen**). Die gefüllten Reagenzgläser werden mit einem Schliffkern mit Einwegehahn verschlossen und die Schliffverbindung durch Klammer gesichert.

Um die Luft aus den Reagenzgläsern zu entfernen, verbindet man das offene Rohr des Einwegehahnes über ein kurzes Stück Vakuumschlauch mit einem Dreiwegehahn (Karlsruher Hahn), dessen noch freie Anschlüsse mit einem mit Inertgas (N_2 oder Argon) gefüllten Ballon bzw. mit der Vakuumpumpe verbunden werden. Vor dem Auffüllen des Ballons muß der Verbindungsschlauch zur Gasflasche reichlich mit Inertgas durchgespült werden! Nun werden die Reagenzgläser je 5 x nacheinander abwechselnd kurz evakuiert und mit Inertgas (aus dem Bal-

lon) belüftet. Nach dem letzten Belüften wird der entsprechende Einwegehahn geschlossen und der Dreiwegehahn mit Vakuumschlauch von dem Reagenzglas entfernt.

Zur Polymerisation werden die Reagenzgläser 4 Stunden lang in einem Wasserbad bei 60 °C gehalten, dann rasch in Eiswasser abgekühlt. Der Inhalt jedes Reagenzglases wird in je 25 ml Cyclohexanon quantitativ gelöst (mit 3-5 ml Cyclohexanon nachspülen!) und aus einem Tropftrichter unter Rühren (Magnetrührer) tropfenweise in je 300 ml Methanol gegeben. Die ausgefallenen Polystyrol-Proben werden 3 x mit je 50 ml Methanol gewaschen und durch Glasfiltertiegel (D4, **vorher leer gewogen**) filtriert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch nach den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Nach dem Trockensaugen werden die Proben bei 50 °C in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (Kontrolle mit der Analysenwaage) getrocknet.

Zum Lösen, Ausfällen, Waschen und Trocknen der Polystyrolproben die "Allgemeinen Hinweise ..." beachten! Cyclohexanon-Methanol-Mischungen und Methanol-Waschlaugen werden zusammen in einem entsprechend gekennzeichneten Kanister gesammelt und wiederaufbereitet.

Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Polymerisationsgeschwindigkeit (in % Umsatz pro Stunde) wird aus der Masse des jeweils erhaltenen Polystyrols und des zur Polymerisation eingesetzten monomeren Styrols unter Berücksichtigung sämtlicher Edukte über den Umsatz berechnet.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade P_n^{int} der einzelnen Proben werden über viskosimetrische Molmassenbestimmungen ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise..."). Die [η]-Werte werden aus "Einpunktmessungen" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp. = 25°C, Polymerkonzentration : $c_P = 3 \cdot 10^{-3}$ g/ml
genaue Einwaage (auch Toluol) wichtig
[III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassen...]
Für Polystyrol in Toluol bei 25°C ist: $K_\eta = 17{,}0 \cdot 10^{-3}$ ml/g und $a_\eta = 0{,}69$

Bemerkung

Das als Polymerisationsinitiator verwendete AIBN (Azoisobuttersäuredinitril: $NC\text{-}C(CH_3)_2\text{-}N = N\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CN$) ist eine aliphatische Azo-Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50 °C explosionsartig zersetzen kann. Die Substanz daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.2 Kettenübertragung (Regler)

Aufgabenstellung:

1. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) bei verschiedenen Konzentrationen (Konz. in Mol%) an n-Dodecylmercaptan (Regler).
2. Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten (ausgedrückt in % Umsatz / h) für alle Proben.
3. Berechnung von M_η und P_η aus der Viskosimetrie.
4. Berechnung von P_N , Bestimmung der hydrodynamischen Radien.
5. Grafische Bestimmung der Übertragungskonstante des n-Dodecylmercaptans.
6. Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen das Verhältnis [Regler]/[M].

   Die Regler- und die Monomerkonzentrationen werden hier in Mol% berechnet, da diese Konzentrationsangabe von der Polymerisationstemperatur unabhängig ist. Aus ähnlichen Gründen wird die Polymerisationsgeschwindigkeit in % Umsatz / h (anstatt in Mol $dm^{-3}\,s^{-1}$) berechnet. Die Messwerte und die aus ihnen berechneten Ergebnisse sollen übersichtlich in Tabellenform zusammengefasst werden. Auch bei diesem Versuch sollen die experimentellen Ergebnisse selbstverständlich wieder mit den Vorhersagen der Theorie verglichen werden und evtl. Abweichungen diskutiert werden.

Polymerisation

Zur Bereitung der Polymerisationsansätze werden fünf 100 ml Erlenmeyerkolben verwendet. In 4 Erlenmeyerkolben werden 0,0474 g (0,1 Mol%), 0,237 g (0,5 Mol%), 0,475 g (1,0 Mol%) und 0,725 g (1,5 Mol%) n-Dodecylmercaptan als Regler eingewogen. Zur Dosierung des Mercaptans beim Einwiegen verwendet man am besten eine feine Injektionsspritze; Überschüssige Flüssigkeitsmengen können mit Hilfe von schmalen und spitz zugeschnittenen Filterpapierstreifen aufgesaugt werden, wodurch das Einwiegen solch kleiner Flüssigkeitsmengen erleichtert wird. Der fünfte Ansatz enthält keinen Regler und dient als Vergleichsprobe.

Anschließend werden in die 5 Erlenmeyerkolben je 23,4 g (234 mMol) entstabilisiertes MMA (Sdp. 38°C / 100mbar) und 23,4 mg (0,1 Gew.%) Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) gegeben. Die Kolben werden verschlossen und so lange umgeschwenkt, bis sich alles AIBN aufgelöst hat. Um eine frühzeitige Polymerisation zu vermeiden, müssen die fertigen Lösungen - falls man die Polymerisation nicht anschließend starten kann - bis zu ihrer Weiterverarbeitung lichtgeschützt und kühl (am besten im Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Die Polymerisationen werden in Reagenzgläsern mit Schliffhals (aus Duranglas) durchgeführt. Von den fünf Lösungen werden je 10 ml entnommen und in die saubere Reagenzgläser eingefüllt. Die gefüllten Gläser werden nochmals gewogen, mit je einem Schliffkern mit Einwegehahn verschlossen und die Schliffverbindungen mit Klammern gesichert. Um die Luft aus den Reagenzgläsern zu entfernen, verbindet man das offene Rohr des Einwegehahnes über ein kurzes Stück Vakuumschlauch mit einem Karlsruher-Hahn (Dreiwegehahn), dessen noch freie Anschlüsse mit einem mit Inertgas (N_2 oder Argon) gefüllten Ballon bzw. mit der Vakuumpumpe verbunden werden. Vor dem Auffüllen des Ballons muß der Verbindungsschlauch zur Gasflasche reichlich mit Inertgas durchgespült werden! Nun werden die Reagenzgläser je 5 x nacheinander abwechselnd kurz evakuiert und mit Inertgas (aus dem Ballon) belüftet. Nach

dem letzten Belüften werden die Einwegehähne geschlossen und der Dreiwegehahn mit Vakuumschlauch von den Reagenzgläsern entfernt.

Zur Polymerisation stellt man die Gläser (in einer Messinghalterung) in ein Wasserband von 50 °C. Nach 2,5 Stunden nimmt man die Vergleichsprobe, nach insgesamt 3 Stunden die anderen 4 Proben aus dem Bad heraus und kühlt sie jeweils rasch in Eiswasser ab. Der Inhalt jedes Reagenzglases wird in 25 ml Cyclohexanon quantitativ gelöst (mit 3 - 5 ml Cyclohexanon nachspülen!) und aus einem Tropftrichter unter Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur tropfenweise in 300 ml Methanol gegeben. Das ausgefallene Polymethylmethacrylat (PMMA) wird 3 x mit je 50 ml Methanol gewaschen und durch Glasfiltertiegel (D4, **vorher leer wiegen**) filtriert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch nach den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Die Proben werden bei 50 °C in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Kontrolle mit Analysenwaage!).

Zum Lösen, Ausfällen, Waschen und Trocknen der PMMA-Proben die "Allgemeinen Hinweise ..." beachten. Cyclohexanon-Methanol-Mischungen und Methanol-Waschlaugen werden zusammen in einem entsprechend gekennzeichneten Kanister gesammelt und wiederaufbereitet.

Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Polymerisationsgeschwindigkeiten (in % Umsatz pro Stunde) werden jeweils aus der Masse des erhaltenen PMMA und des zur Polymerisation eingesetzten monomeren MMA unter Berücksichtigung sämtlicher Edukte über den Umsatz berechnet.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade der einzelnen Proben werden über viskosimetrische Molmassenbestimmungen ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise ..."). Die [η]-Werte werden aus "Einpunktmessungen" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp.: 25°C, Polymerkonz. : $c_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ g/ml
genaue Einwaage von Toluol + Polymer wichtig
siehe [III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung]
Für PMMA in Toluol bei 25°C ist $K_\eta = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ ml/g und $a_\eta = 0{,}73$

Übertragungskonstante

Die Übertragungskonstante wird aus der Auftragung von $1/P_n$ gegen [Regler]/[M] (Konzentrationen in Mol% !) graphisch bestimmt, wobei $P_n \approx P_\eta / 1{,}875$ ist.

Bemerkung

Das als Polymerisationsinitiator verwendete AIBN ist eine aliphalische Azo-Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50°C explosionsartig zersetzen kann. Die Substanz daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.3 Geleffekt; Dilatometrie

Aufgabenstellung

Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) in Toluol bei 50^0C im Dilatometer unter Anleitung des Assistenten.

1. Auftragung des Meniskusstands für die ersten ca. 30min und Bestimmung des Zeitpunkts des Reaktionsstartes durch den Schnittpunkt zweier Ausgleichsgeraden.
2. Berechnung der Umsätze (in %) und Beschreibung durch die empirische U(t)- Gleichung. Auftragung der berechneten experimentellen Umsätze und der empirischen Beschreibung gegen die Zeit (in Min) bis zum Abbruch der Polymerisation.
3. Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeiten in [% / Min] durch Ableiten der angepaßten Umsatz-Zeit-Beziehung nach der Zeit und Auftragung gegen die Zeit.
4. Umrechnung der Polymerisationsgeschwindigkeiten von [% / Min] in die Einheit [Mol dm^{-3} s^{-1}] und Auftragung gegen den Umsatz.
5. Berechnung des Radikalausbeutefaktors aus den Anfangsgeschwindigkeiten der Polymerisation.

Das Dilatometer

Das bei diesem Polymerisationsversuch verwendete Dilatometer besteht u.a. aus einem Reaktionsgefäß 1(siehe Abb.: „Schematische Darstellung des Dilatometers“), das mit einer kalibrierten Kapillare 2 verbunden ist. Die während der Polymerisation eintretende Volumenkontraktion lässt sich durch Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus in dem graduierten Kapillarrohr beobachten. Für die Untersuchung der Polymerisationskinetik bis zu niedrigen Umsätzen werden oft Dilatometer verwendet, die nur mit dem flüssigen Monomeren oder der Monomerlösung mit den vorgesehenen Zusätzen (Initiator, Regler u.a.) gefüllt sind. Befindet sich jedoch das Monomer selbst in der Kapillare, so kann man die Verschiebung des Meniskus nur bis zu kleineren Umsätzen (< 5 - 10 %) beobachten, da durch die allmähliche Viskositätserhöhung die Bewegung der Flüssigkeit in der Kapillare immer mehr erschwert wird und dadurch die Zeitabhängigkeit der Volumenkontraktion nicht mehr exakt erfasst werden kann. Um die Polymerisation bis zu höheren Umsätzen verfolgen zu können, wird die Kapillare mit einer polymerisationsindifferenten Flüssigkeit gefüllt.

Als Kapillarflüssigkeit (auch „Sperrflüssigkeit“) kann allgemein Quecksilber, Glycerin, Silikonöl oder eine wässrige Salzlösung verwendet werden. Die Sperrflüssigkeit muss natürlich gegenüber dem Reaktionsgemisch chemisch inert und nicht mischbar sein. Durch Variation des Kapillardurchmessers und des Volumens des Reaktionsgefäßes lässt sich der Umsatz und die Polymerisationsgeschwindigkeit recht genau bestimmen.

Bei diesem Polymerisationsversuch wird ein 40 gew% -ige NaBr-Lösung als Sperrflüssigkeit verwendet.

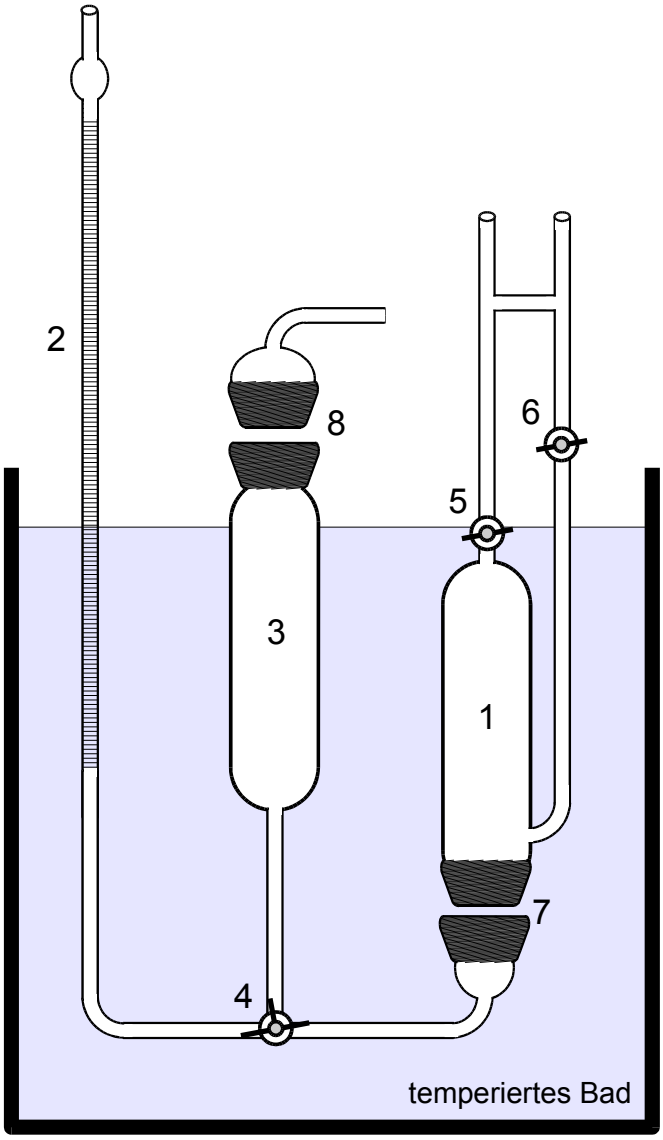


Abb.54
Schematische Darstellung des Dilatometers:
1= Reaktionsgefäß,
2=graduierte Kapillare,
3=Vorratsgefäß für Sperrflüssigkeit,
4= Dreiwegehahn,
5+6=Absperrhähne,
7+8=Schliffverbindungen.

Durchführung der Versuche

In einen 50 ml - Erlenmeyerkolben werden 0.51 g ($2{,}36 \cdot 10^{-3}$ Mol) t-butyl-per-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) als Radikalstarter und 22,5 g frisch destilliertes Methylmethacrylat (MMA, K_P = 38 °C / 100 mbar) + 2,5 g Toluol eingewogen. Bei diesem Polymerisationsversuch wird eine 40 gew. %-ige NaBr-Lösung als Sperrflüssigkeit verwendet.

Nach Auflösung des Initiators wird der verschlossene Erlenmeyerkolben gewogen und der Polymerisationsansatz bis zum Versuchsbeginn im Kühlschrank aufbewahrt. Zuerst schaltet man den Thermostaten (Wasserbad) an und stellt die Polymerisationstemperatur (50 °C) ein (siehe schematische Darstellung des Dilatometers).

Vorbereitung der dilatometrischen Messung:

Die einzelnen Arbeitsgänge werden nachfolgend in Kurzform beschrieben (siehe dazu schematische Darstellung des Dilatometers). Da die Apparatur nicht ganz einfach zu bedienen ist, sollte vor Beginn der Praktikumsassistent zu Rate gezogen werden.

1. Dreiwegehahn 4 in Position ⊤ drehen und Vorratsgefäß 3 bis knapp unter den Hals mit Sperrflüssigkeit (NaBr-Lösung) füllen.
2. Schliffkern 8 leicht einfetten, Reaktionsgefäß 1 in Schliffhülse 8 setzen, Schliffverbindung 8 mit Stahlfedern sichern und Reaktionsgefäß an das Gestell des Dilatometers klammern.
3. Absperrhähne 5 und 6 öffnen.
4. Dreiwegehahn 4 **langsam** in Position ⊥ drehen und Sperrflüssigkeit aus dem Vorratsgefäß 3 in das Reaktionsgefäß 1 ablassen, bis der Flüssigkeitsmeniskus einige mm über dem seitlichen Ansatzrohr des Reaktionsgefäßes steht.
5. Absperrhahn 5 schließen.
6. Schliffkern 7 aufsetzen, Sperrflüssigkeit mit einem Handgebläse vorsichtig in das seitliche Ansatzrohr des Reaktionsgefäßes pumpen, bis der Meniskus gerade über dem Absperrhahn 6 erscheint.
7. Absperrhahn 6 schließen.
8. Dreiwegehahn 4 in Position ⊣ drehen.
9. Absperrhahn 5 öffnen.
10. Durch die Bohrung des Absperrhahnes 5 mit Injektionsspritze und langer Kanüle 8 ml vom Ansatz (mit Raumtemperatur) in das Reaktionsgefäß füllen.
11. Eingefüllte Monomermenge durch Zurückwiegen der restlichen Ansatzlösung genau ermitteln (= m_M).
12. Reaktionsgefäß über einen Karlsruher-Hahn 3x nacheinander kurz evakuieren (Memranpumpe) und mit N_2 aus dem Ballon belüften.
13. Dreiwegehahn 4 in Position ⊥ drehen, Monomer im Reaktionsgefäß 1 mit dem Handgebläse (über Vorratsgefäß 3) so weit hochpumpen, dass die Bohrung des Absperrhahnes 5 gerade noch mit flüssigem Monomer gefüllt ist.
14. Absperrhahn 5 schließen.
15. Dreiwegehahn 4 in Position ⊣ drehen.
16. Sperrflüssigkeit mit Handgebläse vorsichtig in die graduierte Kapillare 2 pumpen, bis der Meniskus die Höhe 15-16 der cm-Skala erreicht hat, dabei Schliffverbindung 7 gegen Überdruck sichern.
17. Dreiwegehahn 4 in Position ⊤ drehen, Vorratsgefäß 3 mit einem Schliffstopfen verschließen und Stopfen sichern.
18. Dilatometer mit Gestell soweit in den Thermostaten absenken, dass der Absperrhahn 5 noch etwa bis zur Hälfte in die Badflüssigkeit eintaucht.

Nach dem Einsetzen des Dilatometers in den Thermostaten steigt der Meniskus in der Kapillare durch Erwärmung bzw. thermische Ausdehnung des Monomeren sowie der Sperrflüssigkeit bis zum Temperaturausgleich zunächst schnell an, bleibt für eine kurze, durch Sauerstoffspuren im Monomer bedingte Inkubationszeit konstant, um dann mit einsetzender Polymerisation abzufallen. Man liest den Meniskusstand **ab dem Einsetzen des Dilatometers** in den Thermostaten zunächst jede Minute ab und trägt die Werte sofort auf Millimeterpapier gegen die Zeit auf. Wenn die Abwärtsbewegung des Meniskus nahezu gleichmäßig erfolgt, genügt es, H_t in Abständen von 5, später von 10 Minuten abzulesen. Den Zeitpunkt des Polymerisationsbeginns erhält man aus dem Schnittpunkt der horizontal verlaufenden und der aufsteigenden Gerade (die Skalenwerte entlang der Kapillare steigen von oben nach unten an!). Um das Einsetzen der Selbstbeschleunigungsphase rechtzeitig zu erkennen und ein „Durchgehen“ der Polymerisation zu verhindern, werden die jeweils abgelesenen Meniskusstände immer sofort in das Diagramm eingetragen. Beginnt sich die Meniskusstand-Zeit-Kurve nach etwa 3 bis 3,5 Stunden steil nach oben zu „biegen“, wird die komplette Apparatur mit Gestell spätestens beim Meniskusstand Δh_t=20 cm (Differenz gegenüber dem Anfangswert) aus dem Thermostaten gehoben und **sofort** bis zum Absperrhahn 5 des Reaktionsgefäßes in Eiswasser getaucht. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung hebt man das Gestell aus dem Kühlbad und bricht den Versuch wie folgt ab:

19. Dreiwegehahn 4 in Position ├─ drehen.
20. Absperrhahn 6 öffnen, Stopfen am Vorratsgefäß 3 entfernen.
21. Sperrflüssigkeit mit Handgebläse soweit aus dem Reaktionsgefäß und dem seitlichen Ansatzrohr pumpen, dass der Meniskus gerade bis unter die Schliffhülse 8 absinkt.
22. Absperrhahn 6 schließen.
23. Dreiwegehahn 4 in Position ─┤ drehen, Vorratsgefäß 3 mit Schliffstopfen verschließen.
24. Reaktionsgefäß aus der Schliffverbindung 8 herausnehmen, mit Schliffkern nach oben sofort in Eiswasser stellen und Schliffhülse 8 mit einem Schliffstopfen verschließen.
25. Das hochviskose Reaktionsgemisch versucht man zuerst mechanisch mit einem Haken aus steifem Draht (Korkenzieherbürste) soweit wie möglich aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen. Die verbleibenden Reste des monomerhaltigen Polymers werden mit Cyclohexanon (Lösungsmittel für Plexiglas) entfernt: Hierzu füllt man das Reaktionsgefäß durch den Schliffkern bis zur Hälfte mit Cyclohexanon, verschließt es mit einem kleinen Rundkolben, sichert die Schliffverbindung und läßt das Reaktionsgefäß - in einer Rührklammer eigespannt - bis zur Auflösung der letzten PMMA-Reste rotieren.

Zur Auswertung der dilatometrischen Daten werden aus den zu verschiedenen Zeiten abgelesenen H_t - Werten und H_0 die entsprechenden Umsätze berechnet. Nach Regression der U(t) - Wertepaare (siehe Abschn. II.2.1 Radikalische Polymerisation, Dilatometrische Untersuchung) und Ableitung der angepaßten empirischen Gleichung nach der Zeit werden die Polymerisationsgeschwindigkeiten in %Umsatz / Min in Abhängigkeit von der Zeit (bis zum Abbruch der Polymerisation) berechnet.

Für die Substanzpolymerisation von MMA bei T_P = 50 °C im Dilatometer sind folgende Systemparameter zu verwenden:

$d = 0{,}23$ cm, $K_{\Delta V} = 0{,}2422$, $\rho_M^{PT} = 0{,}9082$ g cm^{-3},
$M_M = 100$ g Mol^{-1}, $M_I = 216{,}3$ g Mol^{-1}

Bei Kenntnis der kinetischen Konstanten für die Polymerisation von MMA lässt sich die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation berechnen, wenn man annimmt, dass f = 1 ist. Die Anfangskonzentrationen des Monomeren $[M]_0$ und des Initiators $[I]_0$ sind in den Einheiten Mol dm^{-3} einzusetzen (Berechnung über M_M, M_I und ρ_M^{PT}). Das Gesamtvolumen kann näherungsweise durch die Gesamtmasse und der Dichte des Monomeren bei Reaktionstemperatur erfolgen.

Für die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von MMA bei T_P = 50 °C mit TBPEH als Initiator sind folgende Werte einzusetzen:

$k_Z = 6{,}40 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}
$k_w\, k_a^{-0,5} = 8{,}24 \cdot 10^{-2}$ dm^{1,5} Mol$^{-0,5}$ s$^{-0,5}$

Durch Vergleich der berechneten Anfangsgeschwindigkeit $v_{P,0}^{ber}$ mit der experimentell über die angepasste Umsatz-Zeit-Kurve [siehe Kapitel II.2.1 Radikalische Polymerisation, Dilatometrische Untersuchung] für t = 0 erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeit $v_{P,0}^{exp}$ lässt sich der Radikalausbeutefaktor für die gegebenen Polymerisationsbedingungen nach

$$f = \left(\frac{v_{P,0}^{exp}}{v_{P,0}^{ber}} \right)^2 \quad \text{berechnen.}$$

Bemerkung

Die als Polymerisationsinitiator verwendete Substanz TBPEH ist eine aliphalische Peroxi - Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50 °C explosionsartig zersetzen können. Die Substanzen daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.4 Emulsionspolymerisation

Aufgabenstellung

1. Polymerisation von Styrol in Emulsion.
2. Bestimmung des Feststoffgehaltes der Latex in Gew. %.
3. Isolierung einer Polystyrol (PS)-Probe nach Destabilisierung der Latex.
4. Aufführen sämtlicher Einwaagen in einer Tabelle, Bestimmung von Umsatz, Molmasse und Polymerisationsgrad.
5. Diskussion der Ergebnisse:
   Vergleich mit der klassischen radikalischen Polymerisation
   Vergleich und Bedeutung der beiden berechneten Umsätze

Polymerisation

Die Batch-Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer Polystyrol-Latex wird in einem 1l Vierhalskolben mit KPG-Rührer (Stroboskopscheibe, Teflonrührblatt), Rückflußkühler + Einleitungsrohr für Inertgas (beide auf einem Claisen-Aufsatz), Thermometer und Öffnung zur Dosierung der Initiatorlösung durchgeführt. Der Rundkolben wird im Wasserbad mittels eines Temperaturkontroller auf 80° C temperiert (die Innentemperatur im Kolben wird mit einem zusätzlichen Thermometer verfolgt, evtl. die Außentemperatur im Wasserbad etwas erhöhen). Eine ständige Kontrolle des Wasserstandes und Nachfüllen mit destilliertem Wasser (am besten vorgeheizt) sind bei dieser Temperatur absolut notwendig.

In den **vor der Polymerisation leer gewogenen Rundkolben** werden zuerst 335 ml dest. Wasser und unter Rühren 10 ml der 10 Gew.%-igen Emulgatorlösung (entspr. 1.0 g Natrium-Dodecylsulfat $C_{12}H_{25}SO_3$ Na) sowie 100 g entstabilisiertes Styrol (Sdp. 46 °C / 27 mbar) gegeben. Zur Entfernung des Luftsauerstoffs wird 30 min ein schwacher Inertgasstrom (N_2 oder Argon, ca. 2-3 Blasen pro Sekunde, mit dem Blasenzähler kontrollieren!) durch die Emulsion geleitet. Anschließend wird der Inertgasstrom auf ca. 1 Blase pro Sekunde verlangsamt, die Umdrehungszahl des Rührers am Rührmotor auf 300 U/Min eingestellt (diese Umdrehungszahl ist erreicht, wenn die 20 radial angeordneten weißen Streifen auf der im Licht einer Leuchtstoffröhre rotierenden Stroboskopscheibe scheinbar stehen). Nun wird die weiße Styrol-Emulsion auf dem Wasserbad auf 80 °C erwärmt (Temp.-Kontrolle im Kolben!). Schließlich wird die Polymerisation durch Zugabe von 5 ml einer 4 Gew.%-igen Initiatorlösung (entspr. 0.2 g $K_2S_2O_8$) gestartet. Hierzu wird der Schliffstopfen in der Dosier-Öffnung des Kolbens leicht angehoben und die Initiatorlösung aus einer Spritze mit dünner Kanüle zur Emulsion gegeben. Nun wird bei 80 °C unter Rühren (300 U/Min) 6 Stunden polymerisiert.

Nach **Ablauf der Polymerisation wird 1 ml Inhibitorlösung** (1 Gew.%-ige Lösung von Hydrochinon in Wasser) mit Hilfe einer kleinen Spritze zur Latex gegeben, um bei deren Charakterisierung, insbesondere bei der gravimetrischen Feststoffgehaltsbestimmung eine weitere Polymerisation zu verhindern. Die Reaktionsmischung wird schnell im Eiswasser-Bad auf ca. 25 °C abgekühlt und die Gesamtmasse der Latex durch Abwiegen des (außen trockenen!) Kolbens ermittelt. Der Kolbeninhalt wird dann durch saubere Glaswolle, die man in das Ablaufrohr eines Pulvertrichters einbringt, direkt in eine staubfrei gespülte trockene Polyethylenflasche filtriert.

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes (FG) in Gew.% entnimmt man der Latex 2 Proben von ca. 5 g und füllt sie in je ein sauberes, vorher (auf der Analysenwaage) leer gewogenes 50 ml Becherglas ein. Nach Abwiegen auf der Analysenwaage stellt man die Gläschen in einen Vakuumtrockenschrank und lässt das Wasser aus den Proben zunächst bei 80 °C ohne Vakuum verdampfen. Nun wird der Trockenschrank an eine Vakuumpumpe angeschlossen und die Proben bei 80 °C im Vakuum und unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes (durch die Belüftungsöffnung des Trockenschrankes) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Kontrolle mit der Analysenwaage!).

Aus dem FG der Latex (Mittelwert aus beiden Proben) ermittelt man zuerst die Masse an PS (nach Abzug der entspr. Anteile an Emulgator, Initiator und Inhibitor) in den Proben und bestimmt nach Umrechnen auf die Gesamtmasse an Latex den Polymerisationsumsatz (= Ausbeute an PS) in % bezogen auf die eingesetzte Menge an monomerem Styrol.

Zur viskosimetrischen Molmassenbestimmung muss das reine PS durch Abtrennung aller im Serum gelösten Komponenten des Polymerisationsansatzes isoliert werden. Dies erreicht man durch Destabilisierung der Latex z.B. durch Zusatz starker Elektrolyte, wobei sich die Latex-Teilchen (kugelförmige PS-Partikel) infolge hydrophober Wechselwirkung zu großen Aggregaten zusammenlagern und abscheiden.

Zur Isolierung einer reinen PS-Probe füllt man ca. 10 g der Latex in ein vorher leer gewogenes 50 ml Becherglas, wiegt auf der Analysenwaage genau ab und versetzt die Latex langsam (tropfenweise) unter Rühren mit einem Glasstab mit 5 ml konz. Salzsäure. Die hierbei ausfallende PS-Masse wird (evtl. nach Verdünnen mit etwas dest. Wasser) auf einer kleinen Porzellannutsche abfiltriert und mit destilliertem Wasser so oft gewaschen bzw. abgenutscht, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt (Kontrolle mit pH-Papier!). Danach wird der Niederschlag bis zum Verschwinden des Styrol-Geruches mit je 30 ml Methanol (im Becherglas!) gewaschen, auf der Nutsche (mit frischem Filtrierpapier) trockengesaugt und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (zum Waschen mit Wasser bzw. Methanol sowie zum Trocknen der PS-Probe die "Allgemeinen Hinweise..." beachten).

Nach Umrechnen der PS-Menge auf die Gesamtmasse an Latex bestimmt man die Ausbeute an PS in % (bezogen auf die eingesetzte Monomermenge) und vergleicht das Ergebnis mit dem Umsatz, der sich über die Bestimmung des FG der Latex ergibt.

Umsatz

Der Umsatz wird wie üblich aus der Masse des Polystyrols und des zur Polymerisation eingesetzten monomeren Styrols unter Berücksichtigung sämtlicher Edukte berechnet.

Molmasse

Die Molmasse des Polystyrols wird über viskosimetrische Molmassenbestimmung ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise..."). Der [η] - Wert wird über eine "Einpunktmessung" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp. = 25°C, Polymerkonz.: $c_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ g/ml

genaue Einwaage von Toluol + Polymer wichtig

siehe [III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung]

Für Polystyrol in Toluol bei 25 °C ist: $K_\eta = 17{,}0 \cdot 10^{-3}$ ml/g und $a_\eta = 0{,}69$.

V.5 Reversible Polykondensation in Schmelze

Aufgabenstellung

1. Darstellung eines ungesättigten Polyesters durch Schmelzkondensation.
2. Bestimmung der Säurezahl des Polyesters und Berechnung des Molekulargewichtes sowie des Polykondensationsgrades.
3. Anrühren des Gießharzes.
4. Herstellung einer glasfaserverstärkten Polyesterplatte.
5. Zusatzfragen
   (bei allen Fragen auch die Versuchsergebnisse in die Diskussion einbeziehen):

   a) Welche exotherme Reaktion beobachtet man zu Beginn des Experiments ? Wieso ist es hilfreich, das Abklingen dieser Reaktion abzuwarten ?

   b) Entspricht die Höhe des Polymerisationsgrades den Erwartungen ?
   (Vergleich mit den relevanten Vorhersagen der Theorie)

   c) Wieso sind Polykondensate trotz des hohen Aufwandes und des niedrigen Polymerisationsgrades technisch bedeutend (z.B. als Kleber oder Bauschäume) ? Welcher Schritt in der Verarbeitung wäre bei den viel billigeren radikalisch hergestellten Standardpolymeren unmöglich ?

   d) Wäre ein sehr hoher Polymerisationsgrad für Polykondensate dann überhaupt wünschenswert ? (Wo kann ein hoher Polymerisationsgrad stören? Wie sieht es mit der Belastbarkeit des Materials bei technischen Polymerisationsgraden von 100-200 aus ?)

Polykondensation

In einem 500 ml Dreihalskolben mit JUVO-Rührer (Bem. 1), Thermometer, Destillieraufsatz und einem durch das senkrechte Rohr des Destillieraufsatzes führenden Stickstoffeinleitungsrohr werden 98,0 g (1,0 Mol) reines Maleinsäureanhydrid (Sdp. 82 °C/18 mbar) und 116,7 g (1,1 Mol) wasserfreies Diethylenglykol (Bem. 2) (Sdp. 133 °C/18 mbar) eingewogen.

Da die Schmelzkondensation bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, muss der Schliffkern des JUVO-Rührers - um das Zerspringen der Glasschliffhülse des Kolbens zu verhindern - durch Anschluss an den Kühlwassertrom der Destillierbrücke gekühlt werden (Bem. 1). Die Apparatur wird zur Verdrängung der Luft zuerst 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur mit einem lebhaften Inertgasstrom (N_2 oder Argon, ca. 5 Blasen pro Sekunde) gespült (Blasenzähler oder Waschflasche mit Paraffinöl vorschalten, siehe auch Bemerkung 3!).

Dann wird der Inertgasstrom auf 1-2 Blasen / sec reduziert und der Kolbeninhalt unter Rühren in einem Ölbad auf 80-85 °C erwärmt. Hierzu muss das Bad auf 100 -120 °C stehen, dann wird die Temperatur im Kolben beobachtet und bei 80-85 °C das Heizbad entfernt. Durch eine einsetzende exotherme Reaktion steigt die Temperatur selbsttätig an (bis ca 120°C). Man wartet ab, bis diese Wärmeentwicklung abgeklungen und die Temperatur auf 90°C gesunken ist.

Nachdem das Ölbad wieder an den Kolben gesetzt wurde, erhöht man die Temperatur der Reaktionsmischung im Verlaufe von **1 Stunde auf 150 °C** (in 4 Stufen um je 15 °C) und während weiterer **2¼ Stunden auf 180 °C** (in 3 Stufen a 45 um je 10 °C). Bei 170-180°C beginnt das Reaktionswasser abzudestillieren. Mit fortschreitender Polykondensation sammelt sich immer mehr Wasser in der Vorlage, die Viskosität der Schmelze steigt allmählich an. Dann noch **1**

Stunde bei 190 °C weiterkondensieren. Danach wird der Stickstoffstrom abgestellt, der Glashahn des Einleitungsrohres verschlossen und die Apparatur bei weiterlaufendem Rührwerk mit einer Membranpumpe langsam (einige Minuten!) bis auf 133 mbar evakuiert. Der Kolbeninhalt wird bei **190°C und 133 mbar 1 Stunde** weitergerührt. Dann lässt man die Temperatur auf 170 °C absinken und rührt bei **170 °C und 133 mbar noch 1 Stunde**. Danach hebt man das Vakuum mit Stickstoff (durch das Einleitungsrohr) auf und lässt die Polyesterschmelze unter Stickstoffatmosphäre und Rühren abkühlen. Bei ca. 100 °C wird der Thermometer etwas aus dem Kolben gehoben und 0,01 g Hydrochinon (Stabilisator) in die Schmelze eingerührt.

Einwaage

Gleich danach wiegt man von der bei 80-90 °C noch gut gießbaren Polyesterschmelze 80 g (Laborwaage) in ein 250 ml Becherglas (zum Anrühren des Gießharzes) und dreimal je 2-3 g (Analysenwaage, Leergewicht notieren, nach Erkalten endgültig wiegen) in 300 ml Weithals-Erlenmeyer-Kolben zur Endgruppenbestimmung ein (Bem. 4). Sämtliche Gefäße werden bis zur Weiterverarbeitung der Proben mit Parafilm- oder PE-Folie verschlossen.

Bestimmung des Molekulargewichtes - Endgruppenmethode

Die in Erlenmeyer-Kolben befindlichen Polyesterproben werden in je 20 ml Aceton (notfalls bei 30-40 °C in einem Wasserbad) vollständig gelöst und mit 0,1 N methanolischer Kalilauge gegen einen Mischindikator (5 Tropfen) aus Kresolrot + Thymolblau (Farbumschlag von gelb (sauer) nach violett (alkalisch) bei pH = 8,3) titriert. Der Farbumschlag der verwendeten Indikatoren ist in Anwesenheit von Kohlendioxid oft schleppend und unsicher. Daher leitet man während der ganzen Titration einen schwachen Inertgasstrom über die Lösung. Zur Bestimmung des Blindwertes titriert man 20 ml vom gleichen Aceton mit 5 Tropfen Mischindikator unter denselben Bedingungen (Farbumschlag von farblos nach blau).

Aus der jeweiligen Einwaage an Polyester und dem Verbrauch an 0,1 N KOH kann man das Molgewicht [siehe Kapitel III.2.1 Endgruppenmethode] und daraus den Polymerisationsgrad berechnen. Durch die mehrfache Bestimmung kann man Ausreißer durch verspätet erkannten Farbumschlag leicht erkennen und mittels Mittelwertbildung die Genauigkeit erhöhen.

Anrühren des Gießharzes

Unter Gießharz versteht man eine homogene Mischung des ungesättigten Polyesters mit einer polymerisationsfähigen Vinylverbindung, z.B. Styrol ("Reaktivverdünner"). Die "Härtung" solcher Harze, d.h. die Vernetzungsreaktion, erfolgt durch radikalische Copolymerisation zwischen den Doppelbindungen in den Polyesterketten und dem monomeren Styrol. Die Copolymerisation wird durch radikalische Starter, z.B. TBPEH (t-Butyl-per-ethylhexanoat) initiiert.

Zum Anrühren des Gießharzes gibt man 20 g an stabilisiertem (nicht destilliertem) Styrol in das 250 ml Becherglas mit der bereits eingewogenen Polyesterprobe und rührt, z.B. mit einem Spatel, zur Homogenisierung der Lösung. Inhomogene Gießharze führen zu großen mechanischen Spannungen und Rissen beim Aushärten. In die Polyester-Styrol-Mischung rührt man nun TBPEH (2 Gew% der Gießharzmenge) homogen ein. Die angegebene Menge an Initiator sollte keinesfalls überschritten werden. Das initiatorhaltige Gießharz muss nach seiner Herstellung sofort weiterverarbeitet werden, da die Copolymerisation bereits bei Zimmertemperatur mit endlicher Geschwindigkeit abläuft. Wird dabei der Gelpunkt erreicht, geliert das Harz und kann für die folgende Aufgabe nicht mehr verwendet werden (Bem. 5).

Herstellung einer glasfaserverstärkten Polyesterplatte (GFK)

Die GFK-Platte wird in einer rechteckigen Form aus Edelstahl hergestellt, die mittels eines Gewichtes zusammengepresst wird. Die großen Innenflächen der Formteile sind hierzu mit Teflonfolien als Formtrennmitteln auszulegen.

Zuerst wird der Boden des Formteils mit einer dünnen Schicht des Gießharzes gleichmäßig bedeckt. Danach legt man eine passend zugeschnittene Glasfasermatte ein und tränkt sie möglichst luftblasenfrei mit der Harzlösung (betupfen mit einem Spatel). Nach Bedeckung der ersten Glasfasermatte mit einer zweiten glatten Gießharzschicht legt man eine zweite Matte ein und tränkt sie mit der Harzlösung wie vorher. Zum Schluss wird noch ein dünner Film des Gießharzes auf die zweite Matte gegossen und gut verteilt. Dann wird die obere Form aufgelegt und mit Hilfe eines Gewichtes angepresst. Die seitlich austretenden Gießharzreste werden sofort und gründlich mit acetonfeuchten Papierhandtüchern entfernt und die Form in einem Trockenschrank (auf ein Brett gelegt) 2 Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Form geöffnet und die GFK-Platte entnommen. Durch sauberes Arbeiten (Bem. 5) lässt sich die Form nach Aushärten des Harzes leicht ohne "bergmännische" Methoden - notfalls mit Hilfe eines Schraubenziehers - öffnen. Die GFK-Platte wird durch einfache Druck- und Biegeversuche per Hand auf Härte und Steifigkeit (elastische Deformation) geprüft.

Bemerkungen

1. Der JUVO-Rührer muß immer in senkrechter Lage aufbewahrt werden, da sonst das Schmieröl aus der Lagerung auslaufen kann. Bei sachgemäßer Anwendung können mit JUVO-Rührer verschlossene Apparaturen auch evakuiert werden. Die beiden Kühlwasseranschlüsse des JUVO-Rührers sind geradlinig an der unteren Flansche des Gehäuses angebracht. Durch das dritte, senkrecht auf die Richtung der Kühlanschlüsse stehende Rohr wird gewöhnlich ein indifferentes Gas eingeleitet. Bei diesem Versuch wird jedoch dieser Anschluß verschlossen (ein Stück Vakuumschlauch mit Glasstab genügt).
2. Diäthylenglykol wird mit einem kleinen Überschuß zugegeben, da bei höheren Temperaturen ein Teil des Diols während der Veresterung mit dem Kondenswasser überdestilliert. Mit fortschreitender Kondensation wird dann die für die Erreichung höherer Molekulargewichte erforderliche Äquivalenz der beiden bifunktionellen Monomere angenähert.
3. Die Polykondensation muss in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, da sonst bei den hohen Reaktionstemperaturen leicht oxydative Zersetzungen eintreten können. Der Stickstoffstrom durch die Apparatur sollte während der Schmelzkondensation dennoch nicht schneller als 1-2 Blasen pro Sekunde sein!
4. Die durch unvernetzte Polyestermassen oder Gießharz verschmutzten Glas- bzw. Metallgeräte lassen sich gut mit Aceton reinigen. Reste von vernetzten Proben sind hingegen in keinem Lösungsmittel löslich. Sie können von Glasgeräten durch stark oxydierende Reinigungsmittel chemisch, von Metall- oder Plastikoberflächen - wie z.B. von Teilen der Gießform - nur noch mechanisch entfernt werden.

V.6 Reversible Polykondensation in Lösung

Aufgabenstellung

Säurekatalysierte Polykondensation von Bernsteinsäure und 1,6-Hexandiol in Lösung.

1. Konzentrationsberechung der entnommenen Proben.
2. Bestimmung von Molmasse (viskosimetrisch) und zahlenmittlerem Polymerisationsgrad
3. Berechnung der Umsätze in % aus den Polymerisationsgraden (q = 1) und Auftragung gegen die Polymerisationszeit (t in Min).
4. Auftragung der Polymerisationsgrade gegen die Zeit und Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_{pc} [s. II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen, SI-Einheiten verwenden: $l^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$ bzw. $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$]
5. Diskussion der Ergebnisse und der Fehlerquellen.
6. Beantwortung der Zusatzfragen.

Vorbereitung

Da für den Versuch wasserfreies 1,6-Hexandiol benötigt wird, muss dieses vor dem Versuch mindestens zwei Tage lang über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

Durchführung der Polykondensation

Die verwendete Apparatur besteht aus einem 500 ml Dreihalskolben, einem modifizierten Wasserabscheider, der gleichzeitig die Abtrennung des Kondensationswassers und die Trocknung des in das Reaktionsgefäß zurückfließenden Lösungsmittels ermöglicht, einem Kühlfinger und einer Heizhaube (oder einem Ölbad). Als Trocknungsmittel wird ausgeheiztes Molekularsieb (Porenweite = 0,4 nm, Körnung = 1,6-2,5 mm) verwendet. Das vom Kühlfinger tropfende Lösungsmittel-Wasser-Gemisch wird zuerst durch ein nach oben trichterförmig erweitertes Rohr in das wassergekühlte graduierte Abscheiderrohr geleitet, wo der größte Teil des Reaktionswassers abgetrennt wird, sodass das überlaufende Lösungsmittel nur noch kleine Mengen an Wasser in den Trockenturm weitertransportiert. Kühlfinger und der Kühlmantel des Abscheiderrohres können in einem gemeinsamen Kühlwasserstrom hintereinander geschaltet werden. Die Öffnung des Behälters für den Wasserabsorber wird durch ein mit frischem Kieselgel gefüllten Trockenrohr verschlossen. In die eine äußere Öffnung des Dreihalskolbens wird eine mit einem Glasstab verschlossene Quickfitverschraubung [zur Entnahme der Proben mittels einer Pipette (Glasstab und Pipettenrohr sollten vergleichbare Durchmesser haben)] eingesetzt, die letzte Öffnung wird mit einem Schliffkern mit Einwegehahn [zur Erzeugung eines leichten Überdruckes bei alternative Probenentnahmemethode mittels eines Gebläses] verschlossen.

Nun werden in den Dreihalskolben 11,82 g **wasserfreies** 1,6-Hexandiol, 11,81 g Bernsteinsäure, 0,30 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 259,8 g Toluol (≈ 300 ml) und einige Siedesteine gegeben.

Bevor der Kolben an die Apparatur angeschlossen wird, füllt man Molekularsieb in den Trockenmittelbehälter ein. Um den Einschluss von Luftblasen in der Schüttung des Molekularsiebes zu vermeiden, füllt man zuerst Toluol bis zum Überlauf (durch das obere Ablaufrohr!) in den Trockenturm und lässt das Molekularsieb in die Flüssigkeit rieseln (Auffanggefäß für das verdrängte Toluol nicht vergessen!). Man füllt soviel Trockenmittel ein, dass dessen Schüttung

eine Höhe bis ca. 1cm unter der Zulauföffnung des Lösungsmittels erreicht. Nun verschließt man den Trockenturm mit dem Trockenrohr und füllt das graduierte Abscheiderrohr -wieder bis zum Überlauf- mit Toluol. Durch diese Füllprozedur der Apparatur wird erreicht, dass das Volumen der Reaktionsmischung in dem Kolben auch nach Beginn bzw. während des Lösungsmittelumlaufes nahezu konstant bleibt und sich hauptsächlich durch die Entnahme von Proben im Laufe der Kondensation verringert (wodurch noch?).

Nun wird der Kolben in die Heizhaube gesetzt und an die Apparatur angeschlossen. Nach Aufsetzen des Kühlfingers schaltet man den Kühlwasserstrom ein und erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden (Siedetemperatur Toluol=110 °C, bei Heizpilz Heizstufe III).

Ab Beginn des Lösungsmittelumlaufs läuft die Reaktionszeit !

Das anfängliche Schäumen der Lösung wird nach 5-10 Minuten geringer. Kurz nach Beginn des Siedens setzt auch der Transport des Reaktionswassers mit dem Toluoldampf ein, das sich im Abscheiderrohr sammelt. Der größte Teil des nach der Stöchiometrie zu erwartenden Reaktionswassers wird bereits nach relativ kurzer Zeit abgeschieden und von Zeit zu Zeit aus dem Abscheiderrohr durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes abgelassen.

Nun werden der Reaktionsmischung nach **30**, **50**, **70**, **90**, **130**, **170**, **210**, **240** und **270** Minuten mit einer Vollpipette **Proben von je 10 ml** entnommen. Zur Probenentnahme wird der Glasstab vorsichtig aus der Quickfitverschraubung gezogen und die Pipette sofort durch die Öffnung eingeführt, bis ihre Spitze in die Lösung eintaucht. Nach Entnahme der Probe (mittels Peleusballs) zieht man die Pipette wieder heraus und verschließt die Kolbenöffnung sofort mit dem Glasstab, um Lösungsmittelverluste (in Dampfform) möglichst gering zu halten. (Alternativ zur Verwendung eines Peleusballs kann man auch an dem weiteren Einweghahn ein Gebläse anbringen und mittels diesem Reaktionslösung bis zur Strichmarke in die Pipette pumpen. Währenddessen muss das Trockenrohr verschlossen sein, damit ein Überdruck entsteht).

Nach der **Probenentnahme** wird die Reaktionslösung **sofort** in saubere, **leer gewogene** Präparategläschen gegeben, in Eiswasser auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt und die **trockenen** Gläschen gewogen (= Masse m_1). Zur Verdünnung der Proben für die Viskositätsmessungen gibt man in jedes Gläschen 10 ml Toluol und wiegt nochmal ab (Masse des zugefügten Toluols = m_2). Die fertigen Proben müssen im **Kühlschrank aufbewahrt werden**. Nach Entnahme der letzten Probe nimmt man die Heizhaube ab und lässt die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur abkühlen.

Nun wird die Apparatur vom Kolben abgenommen. Nach Entfernen des Kühlfingers und des Trockenrohres wird das (destillierte!) Toluol aus dem Abscheiderrohr direkt und aus dem Trockenturm über das untere Ablaufrohr abgelassen und für weitere Reaktionen in dem Toluolbehälter aufbewahrt. Der im Kolben verbliebene Rest an Polyesterlösung wird zu den (halogenfreien!) Lösungsmittelabfällen gegeben. Man lässt die Lösung möglichst vollständig aus dem Kolben fließen und entfernt die letzten Reste sofort mit etwas Toluol.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade aller während der Polykondensation entnommenen Proben werden viskosimetrisch als „Einpunktmessungen“ mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (Typ 0a) mit Toluol als Lösungsmittel bei 20 °C ($\rho_{Toluol(20°C)}$ =0.866 g/cm³) bestimmt (siehe auch die „Allgemeinen Hinweise ...“). **Die Präparategläschen vor der Entnahme nicht schütteln**. Wenn ein Niedersclag sichtbar ist (restliche Bernsteinsäure ist in Toluol schlecht löslich), die Probe oberhalb des Niederschlags entnehmen. Die Polymerkonzentration c_2 (in g/ml) einer jeden Probe wird aus der Polymerkonzentration in der Reaktionsmischung $c_{2,max}$, der Masse der entnommenen Probe m_1 und der Masse des zur Verdünnung zugegebenen Lösungsmittels m_2 berechnet:

$$c_2 = \frac{c_{2,max} \cdot m_1}{m_1 + m_2} \qquad \text{wenn} \qquad \rho_{Lösung} \approx \rho_{Lösungsmittel}$$

$c_{2,max}$ ergibt sich näherungsweise aus der Gesamteinwaage an beiden Monomeren (abzüglich der Masse des bei vollständigem Umsatz abgespaltenen Wassers) sowie aus dem Gesamtvolumen der Reaktionsmischung bei 20°C (wieso?), wobei für Toluol die korrekte Dichte, für alle anderen Bestandteile die Dichte 1 g/cm^3 eingesetzt wird und wiederum das Volumen des bei vollständigem Umsatz abgespaltenen Wassers aus dem Gesamtvolumen des Reaktionsansatzes abzuziehen ist.

Aus den nach der **Hagenbach-Korrektur** (siehe III.5.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung und Bedienungsanleitung des Ubbelohde-Viskosimeters) erhaltenen relativen bzw. spezifischen Viskositäten werden die Staudinger-Indizes nach der Näherungsformel von Solomon und Citua berechnet.

Mit den Mark-Houwink-Parametern für Polyhexamethylensuccinat in Toluol bei 20 °C (K_η = 43.3 · 10^{-3} ml/g und a_η = 0,70) erhält man das Viskositätsmittel des Molgewichtes. Unter Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung erhält man das zahlgemittelte Molekulargewicht gemäß Mn=Mη /1.86 und daraus das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_P aus der Steigung der P_n - t - Kurve muss die Anfangskonzentration der COOH- (oder OH-) Gruppen $[M]_0$ (= 2·$[M]_{0,Disäure}$ ≈ $[M]_{0,Disäure}$ + $[M]_{0,Diol}$ bei q=1) und des Katalysators (jeweils in Mol/l) bei der Reaktionstemperatur (= Siedetemperatur der Lösung ≈ Siedetemperatur des Lösungsmittels = 110 °C für Toluol) berechnet werden. Das Anfangs-Volumen der Reaktionslösung V_{RL} ergibt sich näherungsweise aus ihrem Anfangsvolumen bei 20 °C (= Gesamtvolumen des Ansatzes, das auch für $c_{2,max}$ benötigt wurde) und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels (γ = 1,1·10^{-3} / K) nach
V_{RL}(110 °C) = V_{RL}(20 °C) · [1 + 1,1·10^{-3} · (110-20)].

Fragen

a) Warum muss man bei der Bestimmung der Grenzviskositätszahl mit relativen Viskositäten [η_{rel} bzw. η_{sp}] arbeiten und diese Werte nach der Korrektur auf c_2 [$\eta_{red}=\eta_{sp}/c_2$] noch auf $c_2 \rightarrow 0$ extrapolieren?

b) Warum arbeitet man bei der Berechnung der Konzentrationen mit der Toluoldichte von 20 °C, unabhängig von der tatsächlichen Raumtemperatur? Hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Konzentration ?

c) Wie groß wäre der bei 100% Umsatz maximal erreichbare Polymerisationsgrad bzw. Molekulargewicht, wenn man bei der Kondensation mit einem Bernsteinsäureüberschuss von 5 Mol% (über der äquivalenten Menge hinaus) arbeiten würde ?

d) Wie groß wäre der mittlere Polymerisationsgrad bzw. Molekulargewicht, wenn bei der Polykondensation ein Umsatz von nur 96% wird (bei idealem Molverhältnis von q=1) ?

e) Lässt sich das bei einer reversiblen Polykondensation maximal erreichbare Molekulargewicht durch die Katalysatorkonzentration beeinflussen (Antwort mit Begründung) ?

f) Wie könnte man das Molekulargewicht des hergestellten Polyesters rein chemisch bestimmen ?

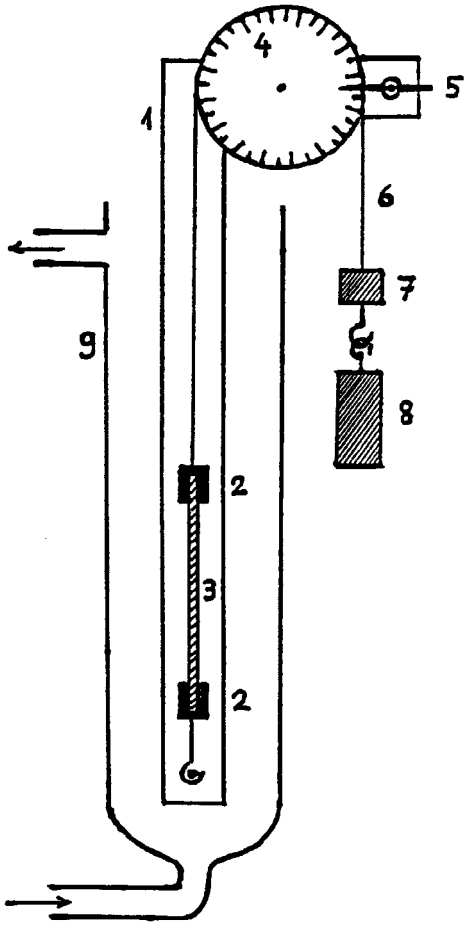
V.7 Kautschukelastizität

Aufgabenstellung

1. Messung von Kraft-Dehnungs-Werten für einen vernetzten, mit pyrogenen Kieselsäure (SiO_2) gefüllten Silikon-Kautschuk (PDMS) bei 30, 50, 70 und 90°C.
2. Graphische Darstellung und Auswertung der Messdaten.
3. Beantwortung der Zusatzfragen.

Durchführung des Versuches

Schematische Darstellung der Messvorrichtung



1 Stahlleiste
2 Einspann-Klemmen
3 Probe
4 Umlenkrolle mit Skala
5 Markierungsnadel
6 Spanndraht
7 Ausgleichgewicht (konstant)
8 Lastaufgabe (variabel)
9 Temperiergefäß mit Thermostat-Anschluß

Die Apparatur besteht aus einer Leiste aus Edelstahl, an deren unteren Ende sich ein Metallhaken zum Festhalten des einen Probenendes befindet. An dem oben seitlich abgewinkelten Teil der Leiste ist eine graduierte Umlenkrolle mit Markierungsnadel angebracht. Die zu untersuchende Kautschukprobe wird zwischen zwei Schraub-Klemmen eingespannt. Die obere Klemme ist mit einem dünnen Cr-Ni-Draht (d = 0,2 mm) verbunden, der über die Umlenkrolle geführt und -zum Ausgleich des Eigengewichtes der Klemmen- ständig mit einem fest angebrachten kleinen Gewicht gestreckt wird. Zur Einstellung der gewünschten Probe-Temperatur wird die auf einer Stativstange montierte Apparatur so tief wie möglich in ein Temperiergefäß aus Glas eingetaucht.

Erfassung der Messdaten

Zur Aufgabe definierter Zugkräfte wird ein Gewichtssatz aus Messing-Zylindern verwendet. Das (die) entsprechende(n) Gewicht(e) wird (werden) in den unteren Haken der Ausgleichslast eingehängt. Durch Kombination der mit „1“ bis „6“ numerierten Gewichte wird die Zugkraft in 15 Stufen von 0,286 bis 7,342 N eingestellt (siehe Lasten-Tabelle). Eine neue Kautschukprobe sollte zuerst mit der maximalen Kraft für 10 Minuten vorgedehnt werden.

Der Erste Messzyklus wird bei 30 °C durchgeführt. Nach 5 Minuten Wartezeit dreht man die Umlenkscheibe vorsichtig im Uhrzeigersinn in die Position Null. Zur Aufnahme der Kraft-Dehnungs-Daten wird die Probe zuerst mit ansteigender Zugkraft in 15 Stufen bis f = 7,342 N (entsprechend den Gewichtskombinationen in der Auswertungstabelle) belastet und Änderung der Probenlänge Δl nach einer Wartezeit von je 1 Minute nach jedem Lastwechsel an der Umlenkrolle abgelesen (Daten für die "Aufwärtskurven"). Dann wird die Probe in gleich großen Stufen bis f = 0 N entlastet, wobei wieder bis zum Ablesen von Δl nach jedem Lastwechsel eine Wartezeit von je 1 Minute eingehalten wird (Daten für die "Abwärtskurven").

Zur übersichtlichen Erfassung der Messdaten trägt man sie am besten gleich in den beigefügten Vordruck „Kautschukelastizität“ ein.

Sowohl bei "Aufwärts-" wie auch bei "Abwärtsmessungen" ist unbedingt darauf zu achten, daß bei jedem Lastwechsel der Metalldraht (zwischen Probe und Lastaufgabe) in der Rille der skalierten Umlenkrolle nicht verrutscht: Das lässt sich am besten vermeiden, in dem man bei jedem Lastwechsel das Ausgleichgewicht in der jeweiligen Position mit der einen (am Temperiergefäß gestützten) Hand festhält und nach Einhängen oder Abnehmen der entsprechenden Gewichte mit ganz langsamer Verringerung der Gegenkraft wieder loslässt. Die Einstellung der jeweiligen Probenlänge wird durch leichtes Klopfen mit der Hand am Temperiergefäß während den einminütigen Wartezeiten erleichtert (Überwindung von Haftreibungen in der Apparatur).

Nach vollständiger Entlastung der Probe überprüft man vor dem nächsten Messzyklus, ob die Probe ihre Ausgangslänge wieder erreicht hat (d.h. ob sich die Umlenkrolle wieder in Position Null befindet). In gleicher Weise werden nun die entsprechenden Messungen bei 50, 70 und 90°C durchgeführt, wobei am Ende eines jeden Meßcyclus immer geprüft wird, ob die Länge der unbelasteten Probe gleich geblieben ist.

Zur Bestimmung der absoluten Ausgangslänge l_0 nimmt man zum Schluss die Apparatur aus dem Temperiergefäß, legt die gerade gestreckte Probe mit Einspannklemmen auf den Tisch und misst ihre Länge zwischen den Klemmen (auf mm genau) aus. Die Änderung der unbelasteten Probenlänge l_0 zwischen Zimmertemperatur und 90°C durch thermische Ausdehnung kann bei der mit dieser einfachen Apparatur erreichbaren Genauigkeit der Längenmessung vernachlässigt werden, da der lineare thermische Expansionskoeffizient des Silikonkautschuks liegt in dem untersuchten Temperaturbereich in der Größenordnung von $\beta/3 \approx 3{,}0 \cdot 10^{-4}\,K^{-1}$ liegt.

Graphische Darstellungen und Auswertung der Messdaten

1) Auftragung der vollständigen Messzyklen bei 30 und 90 °C (Kurven aufsteigender und absteigender Kraft) in Form der Nennspannung σ_N [s. III.4.1 Zug-Dehnungs-Messungen] (in N/mm^2) gegen λ -Kurven.
2) Auftragung der "Abwärtskurven" für 30, 50, 70 und 90°C mit σ (in N/mm^2) auf der Ordinate und $(\lambda - 1/\lambda^2)$ auf der Abszisse in einem Diagramm.
   Entspricht die hier sichtbare Temperaturabhängigkeit der Theorie ?

3) Im Gültigkeitsbereich des Neo-Hookschen Gesetzes [s. Kap. III.6.4 Beschreibung realer Elastomere] kann auch die Molmasse (in g/Mol-1) und der Polymerisationsgrad der Netzwerkketten bestimmt werden. Da nur wenige Messpunkte im Gültigkeitsbereich (typischerweise 3-4 Messpunkte) zur Verfügung stehen, soll nur **ein mittlerer Wert** für die Molmasse und den Polymerisationsgrad aus allen Temperaturen ermittelt werden.
$\langle T \rangle = 333$ K, $\langle \rho \rangle = \rho(333\ °K) = 1467{,}1$ kg/m³
$R = 8{,}3144$ J K^{-1} Mol^{-1}; Struktureinheit der Netzwerkketten: $-O-Si-(CH_3)_2-$

4) Wertetabelle von σ gegen T für λ = 1,25, 1,50, 1,75 und 2,0 (Werte direkt aus den Abwärtskurven) und Darstellung der vier Kurven und ihrer Regressionsgeraden in einem Diagramm. Aus den Temperaturkoeffizienten der Spannung wird der energieelastische Anteil der Zugkraft berechnet, wobei

$$\frac{f_U}{f} = \frac{\sigma_U}{\sigma} = 1 - \frac{\langle T \rangle}{\langle \sigma \rangle} \cdot \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta T} \right)_{p,\lambda} + \frac{\beta \langle T \rangle}{3}$$

$\langle T \rangle = 333$ K
$\langle \sigma \rangle$ = Mittelwert von σ für ein gegebenes λ im für alle Temperaturen
$\beta = 9{,}16 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}, Temperaturausdehnungskoeffizient PDMS

Vergleich mit dem entropieelastischen Anteil der Kraft: $f_S / f = 1 - f_U / f$.

5) Auswahl einer Abwärtskurve (50 °C oder 70 °C) und Auftragung der Abwärtskurve und der beiden Theoriekurven nach dem Neo-Hookschen-Gesetz und der empirischen Beschreibung von Mooney-Rivlin in einem Diagramm Nennspannung gegen λ [Bestimmung der Parameter entweder durch einen allgemeinen Fit oder durch eine jeweils geeignete linearisierte Auftragung, auf jedem Weg Gültigkeitsbereich für gefüllte Elastomere beachten, s. Kap. III.6.4 Beschreibung realer Elastomere,]. Vergleich des resultierenden Anfangselastizitätsmoduls E_0 den Werten mit anderer Materialien.

Zusatzfragen zu Eigenschaften der Einzelkette:

a) Was sind die wichtigsten Vorraussetzungen für die Entropieelastizität, die schon die einzelne Netzwerkkette erfüllen muss?
Warum sind Elastomere unterhalb ihrer Glastemperatur energieelastisch?
Welche Vorraussetzung führt vor allem bei großen Dehnungen zu Abweichungen von der einfachen Theorie und warum?

b) Was beschreibt der energieelastische Anteil der Kraft für reale Polymere, der auch bei kleinen Kräften vorhanden ist ? Welches Vorzeichen hat dieser Beitrag ?

Zusatzfragen zum Elastomer-Netzwerk:

c) Warum nehmen die elastischen Moduli mit dem Vernetzungsgrad zu?

d) Was ist der wichtigste Grund für die Abweichungen vom Neo-Hookschen Gesetz, d.h. der idealisierten Theorie idealer Netzwerke schon bei relativ kleinen Dehnungen ?

e) Bei cyclischen Deformationen vieler Elastomere tritt Hysterese auf, zum einen aufgrund des zeitabhängigen Verhaltens von Elastomeren, zum anderen aufgrund energieelastischer Beiträge durch zwei verschiedene Effekte.
Welches Verhalten bzw. welche Effekte sind dies?
Wieso entsteht jeweils eine Hysterese ($\sigma_{auf} > \sigma_{ab}$) und weshalb ist diese temperaturabhängig?

Auswertung Kautschukelastizität

Praktikanten:..... Datum: .....

Anfangslänge l_0 = ...mm; Anfangsquerschnitt A_0= 4.7 mm²

Nennspannung $\sigma_N = f / A_0$; Dehnung $\lambda = [\, l_0 + \Delta l \,] / l_0$;

Aufw. (↑) / Abw. (↓)	f [N]	Nr. Gewichte	σ [N/mm²]	Δl [in Skalenteilen ≈ mm]			
				Δl 30°C	Δl 50°C	Δl 70°C	Δl 90°C
↑	0,000	-					
↑	0,286	1					
↑	0,379	2					
↑	0,747	3					
↑	1,125	3+2					
↑	1,485	4					
↑	1,864	4+2					
↑	2,232	4+3					
↑	2,610	4+3+2					
↑	3,262	5					
↑	3,640	5+2					
↑	4,081	6					
↑	4,827	6+3					
↑	5,566	6+4					
↑	6,312	6+4+3					
↑	7,342	6+5					
↓	6,312	6+4+3					
↓	5,566	6+4					
↓	4,827	6+3					
↓	4,081	6					
↓	3,640	5+2					
↓	3,262	5					
↓	2,610	4+3+2					
↓	2,232	4+3					
↓	1,864	4+2					
↓	1,485	4					
↓	1,125	3+2					
↓	0,747	3					
↓	0,379	2					
↓	0,286	1					
↓	0,000	-					

V.8 Lichtstreuung

Aufgabenstellung

Messung der Konzentrations- und Winkelabhängigkeit der Streuintensität eines technischen Polystyrols in Toluol bei 25 °C mit einem SOFICA-Streulichtphotometer (Lichtquelle: He-Ne-Laser).

Auswertung der Messdaten
(u.a. Darstellung der Messdaten in Form eines ZIMM-Diagramms).

Durchführung der Messungen

Die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität wird im Bereich der Polymerkonzentration von 0.5 - 5 g/l untersucht. Die Konzentrationsreihe stellt man durch Verdünnung einer Stammlösung mit $c_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 her. Zur Bereitung der Stammlösung selbst wiegt man auf der Analysenwaage die für ein Lösungsvolumen von 50 ml berechnete Menge an Polystyrol (PS) in einen sauberen 100 ml Erlenmeyerkolben ein. Anschließend gibt man 50 ml Toluol in den Kolben und wiegt den verschlossenen Kolben erneut auf der Analysenwaage ab. Zum vollständigen Auflösen des Polymers lässt man den Kolben bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Stunden (am besten über Nacht) stehen.

Da Staub und andere mechanische Verunreinigungen in den Proben das Licht im Vergleich zu den gelösten Polymermolekülen extrem stark streuen, müssen sämtliche Lösungen und das Lösungsmittel vor der Streulichtmessung optisch geklärt, d.h. entstaubt werden. Hierzu werden die Stammlösung und die gleiche Menge Toluol durch Filtration mit einem Membranfilter der Porenweite 0,45 µm entstaubt (Anleitung zu diesen sehr wichtigen Vorbereitungen wird von dem betreuenden Assistenten gegeben).

Nun wird in eine Streulicht-Küvette Stammlösung, in eine zweite Küvette Toluol -je bis knapp unter den Verschluss- gefüllt. In weiteren 4 Küvetten werden durch Einfüllen von Stammlösung und Verdünnung mit Toluol die Polymerkonzentrationen = 1x, 2x, 3x und 4x 10^{-3} g/cm^3 eingestellt. Die genauen Massenkonzentrationen (in g Polymer / cm^3 Lösung) der Stammlösung sowie der durch Verdünnung hergestellten Proben bei der Messtemperatur werden in guter Näherung aus den Einwaagen an Polymer (bei der Stammlösung) bzw. an Stammlösung (bei den Verdünnungen) und Lösungsmittel über die Dichte des Toluols bei 25 °C (= 0,8621 g/cm^3) berechnet.

Die Winkelabhängigkeit der Streuintensität für jede Konzentration sowie für das Lösungsmittel wird im Bereich von 35° bis 145° in 5°-Schritten gemessen. Die Steuerung der Messung und die vorläufige Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe eines Computers. Die Eingabe der systemspezifischen Daten (λ_0=632,8 nm, n_0 = 1,494, dn/dc = 0,1068 cm^3/g), der Konzentrationen sowie die Vorgaben für die einzustellenden Streuwinkel und die Zahl der Messungen pro Streuwinkel werden zusammen mit dem betreuenden Assistenten durchgeführt.

Nach Abschluss der Messungen werden für das Lösungsmittel und für alle Konzentrationen und Streuwinkel die entsprechenden R(θ) - θ Wertepaare ausgegeben.

Auswertung der Messdaten

Zuerst müssen sämtliche gemessenen relativen Streuintensitäten (= Photoströme des Detektors) auf die reduzierte Indensität (Rayleigh-Verhältnis) umgerechnet werden (s. Kapitel III.2.4.2, Gl.(2,3)) Dies wird mit Hilfe des Lösungsmittels Toluol, das auch als Standard verwendet werden kann, vom verwendeten Messprogramm automatisch durchgeführt.

Die weitere Auswertung der Messdaten ist von den Praktikanten selbst durchzuführen.

1. Direkte Auftragung der Messdaten [$R(\theta)$ gegen θ] sämtlicher Polymerkonzentrationen und des Lösungsmittels.
   Verhält sich die Konzentrationsabhängigkeit wie theoretisch erwartet ?
2. Umrechnen der Daten auf den Streuvektor q in nm^{-1} sowie Korrektur auf die Streuung des Lösungsmittels. Auftragung der Rayleighverhätnisse von Lösung, Lösungsmittel und reiner Probe für die kleinste Konzentration.
   Ist der Unterschied zum Lösungsmittel ausreichend oder sind statistische Schwierigkeiten zu erwarten ?
   Könnte man auch noch kleinere Konzentrationen sinnvoll messen?
3. Normierung der Daten auf Konzentration und Kontrastfaktor. Auftragung der fünf Konzentrationen in einem Diagramm.
   Entspricht die Konzentrationsabhängigkeit auch jetzt den theoretischen Erwartungen ?
4. Kontrolle der Konzentrationsabhängigkeit : Auftragung $c/R(c)$ für die Streuwinkel 40, 80 und 120° und Test der Abhängigkeit von c (linear oder quadratisch ?). Dies zeigt zum einen, ob die lineare Abhängigkeit (Vorraussetzung für den Zimmplot) erfüllt ist und ob alle Konzentrationen (bzw. Intensitäten) sinnvoll normieren.
5. Erstellung des Zimmdiagramms: Erstellung der notwendigen Regressionsgeraden (bitte in übersichtlicher Form aufführen] und Auftragung von $Kc/R(q)$ gegen q^2+kc und der dazugehörigen Regressionsgeraden [s. III.5.5.2.h Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung]. k ist hierbei eine reine Skalierungskonstante zur optischen Darstellung. Wählt man q^2 in $1/nm^2$ und c in g/cm^3 (sinnvollste Wahl aufgrund der Einheit von A_2.), so liegt k ungefähr bei 8e-2.
6. Bestimmung von M_W [g/mol], R_G [nm] und A_2 [mol cm^3 / g^2].
   Ist die Zimm'sche Näherung bei dem berechneten R_G noch gültig ?
   Bis zu welchem M_W ist das Zimmdiagramm demnach noch anwendbar (unter Annahme einer ungestörten Polymerkette) ?
   Was müsste man bei noch höheren Molekulargewichten am Experiment verändern ?
7. Vergleich der Kettenkonfiguration mit theoretischen Modellen. Für das untersuchte Polystyrolpräparat kann in guter Näherung von einer Flory-Verteilung (Dispersität Q=2) ausgangen werden. Dies wird zum Vergleich der verschiedenen Mittelwerte benötigt. In welchem Zustand (ideale Kette, gequollene Kette) befindet sich das untersuchte Polystyrol in Toluol :
   Welchen R_G erhält man aus M_W unter Annahme einer idealen Zufallskette ?
   Welchen R_G erhält man für die theoretische ungestörte Konfiguration von Polystryol unter Berücksichtigung des charakteristischen Verhältnisses oder der Kuhnlänge ?
   Welcher Expansionskoeffizient α ergibt sich daraus für das untersuchte System ?

V.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Aufgabenstellung

Bestimmung der Molmassenverteilung einer Polystytrolprobe (PS) und einer Polymethylmethacrylat (PMMA)– Probe mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Anleitung des betreuenden Assistenten.

Durchführung

Trocknen und Auflösen der Polymeren ($c_P \approx 2 – 15$ mg/ml je nach Molmasse der Probe). Dies sollte aufgrund der schlechten Löslichkeit vieler Polymere bereits am Tag vor dem Experiment durchgeführt werden.

Injektion der Proben und GPC-Durchlauf.

Zur Auswertung der Messdaten (Detektorsignal als Funktion des Elutionsvolumen) erhalten die Praktikanten die Zeitpunkte der Probeneinspritzung (meist in ml Elutionsvolumen), die für die Eichung erforderlichen V_R-, M_w- Werte für die einzelnen PS-Standards, die Mark-Houwink-Parameter K_η und a_η für PS und PMMA in THF bei 30 °C.

Auswertung:

1. Auftragung der erhaltenen Messdaten beider Detektoren in ein Elutionsdiagramm (Detektorsignal gegen Elutionsvolumen) und zuordnen aller aufgetretenen Peaks. Zu sämtlichen Peaks für beide Detektoren sollte die Angabe der Peakposition (Elutionsvolumen am Peakmaximum) erfolgen.

2. Berechnen und Zeichnen aller notwendigen Eichkurven:

- Werte der Polystyrolstandards als Tabelle, berechnen der polystryolspezifischen Eichkurve (Polynom 3. Grades) sowie deren Darstellung in einem Diagramm.
- Graphische Darstellung einer universellen Eichkurve mit den Daten der PS-Standards und den Mark-Houwink-Parametern des PS in THF; Fit mit einem Polynom 3. Grades.
- Berechnung und graphische Darstellung einer polymerspezifischen Eichkurve lg M – V_R für PMMA in THF aus den Daten der PS-Standards und den Mark-Houwink-Parametern für PS und PMMA in THF; Fit mit einem Polynom 3. Grades.

3. Bestimmung der Molmassenverteilung (MWD) der Polystyrol(PS)-Probe (UV-Detektor)

- Kalibrierung auf den internen Standard
- Graphische Darstellung des korrigierten Elutionsdiagramms und Auswahl des Bereichs, der zur weiteren Auswertung verwendet wird.

- Berechnung der w_i –Werte ($=c_i/\sum c_i$) und der M_i-Werte aus dem Datensatz der Probe Graphische Darstellung der MWD in der Form $w_i = f(M_i)$ mit linearen Achsen.
- Berechnung der Mittelwerte M_n, M_w und der Dispersität der Probe aus den Wertepaaren für w_i und M_i über die entsprechenden Definitionsgleichungen.
- Größe des Polymers in Lösung:
  Berechnung des mittleren Trägheitsradius R_G der Probe in nm aus $[\eta]_w$ und M_w nach der Flory-Fox-Gleichung ($\Phi_0 = 2{,}87 \times 10^{23}$ für PS in THF; $[\eta]_w$ in ml/g).
  Berechnung des hydrodynamischen Radius R_h der Probe in nm aus $[\eta]_w$ und M_w nach dem Kugelmodell für gelöste Polymermoleküle.

4. Bestimmung der MWD der Polymethylmethacrylat (PMMA)– Probe in THF (RI-Detektor) an derselben Säule:
   - Kalibrierung auf den internen Standard
   - Graphische Darstellung des korrigierten Elutionsdiagramms und Auswahl des Bereichs, der zur weiteren Auswertung verwendet wird.
   - Berechnung der w_i –Werte ($=c_i/\sum c_i$) und der M_i-Werte aus dem Datensatz der Probe Graphische Darstellung der MWD in der Form $w_i = f(M_i)$ mit linearen Achsen.
   - Berechnung der Mittelwerte M_n, M_w und der Dispersität der Probe aus den Wertepaaren für w_i und M_i über die entsprechenden Definitionsgleichungen.
     Berechnung der Größe des Moleküls in Lösung, d.h. Gyrationsradius R_G und hydrodynamischer Radius R_h.($\Phi_0 = 2{,}55 \times 10^{23}$ für PMMA in THF; $[\eta]_w$ in ml/g).

5. Kurzauswertung der restlichen Peaks:
   - Berechnung des Molekulargewichts der restlichen Peaks (Standards, evtl. unerwartete weitere Peaks) aus der Position des Peakmaximums (nicht aus der vollständigen Verteilung).
   - Vergleich der beiden experimentellen Ergebnisse für den internen Standard mit dem theoretischen Molekulargewicht. Bei weiteren Peaks eine Zuordnung zu einem wahrscheinlichen Edukt durchführen und diese ebenfalls anhand des Molekulargewichtes mit dem Experiment vergleichen.

6. Diskussion der Ergebnisse:
   - Wie genau ist die Methode der GPC ?
     Bitte diskutieren Sie nicht die Meßgenauigkeit bei wiederholten Messungen, sondern nur den Einfluß der Auswertemethodik (Peakbestimmung, Eichkurve, etc)
   - Ist die Übereinstimmung der Molekulargewichte aus Aufgabe 5 mit den theoretischen Werten gut?
     Was ist generell bei einer Relativmethode bzgl. des Molekulargewichtes und der Art der zu untersuchenden Substanz zu beachten ?

V.10 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Aufgabenstellung

Bestimmung des Temperaturverhaltens dreier handelsüblicher Kunststoffe (Joghurtbecher, Frischhaltefolie, Einkaufstüte) mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) unter Anleitung des betreuenden Assistenten.

Durchführung

Rechtzeitige Abstimmung mit dem Assistenten, damit die DSC-Apparatur zur Verfügung steht und ausreichend Flüssigstickstoff vorhanden ist (wenn nötig, zusammen mit dem Assistenten besorgen). Genaues Einwiegen der drei Standardpolymere (stehen im Labor zur Verfügung) und Befüllen der Tiegel unter Betreuung des Assistenten.

Durchführung der drei DSC-Messungen.

Auswertung:

1. Auftragung der erhaltenen Messdaten für PS (Joghurtbecher) in einem Diagramm und Bestimmung der Glastemperatur und Vergleich mit einem Literaturwert.
2. Auftragung der beiden Datensätze für Polyethylen (Frischhaltefolie, Einkaufstüte).
3. Bestimmung der Umwandlungstemperaturen, zumindest der Schmelztemperatur, wenn möglich, auch der Glastemperatur der beiden Polymerproben und Vergleich mit Literaturwerten.
4. Bestimmung des Kristallinitätsgrades der beiden Polyethylenproben. (Vollständig kristallines PE hat eine Umwandlungsenthalpie von ca 280 J/g).

Zusatzfragen:

a) Wodurch können Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten Umwandlungstemperaturen und den Literaturwerten bedingt sein ?

b) Wie könnte man eine schwer zu detektierende Glasumwandlung sichtbar machen?

c) Welchen Einfluss hat die Morphologie eines polymeren Materials auf die Anwendungseigenschaften? Diskutieren Sie hier vor allem Thermoplaste (amorph, schwach teilkristallin, hoch teilkristallin) bzgl. Morphologie und ihrer daraus resultierenden Anwendungseigenschaften und ihrer typischen Anwendungstemperatur (im Vergleich zur Glastemperatur).