ETH zürich

ETH Library

Konstitutionseinflüsse auf die ungestörten Dimensionen von Polymeren

Doctoral Thesis

Author(s):
Etter, Otto

Publication date:
1965

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090471

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 3739

Konstitutionseinflüsse auf die ungestörten Dimensionen von Polymeren

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

OTTO ETTER
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Winterthur (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H.-G. Elias

Juris-Verlag Zürich
1965

5 ZUSAMMENFASSUNG

- An Polystyrol und Polyvinylcyclohexan wurde der Einfluss der Polarisierbarkeit des Substituenten bei sonst etwa gleicher Raumbeanspruchung untersucht.

Der Einfluss der 1,1-Substitution bei sonst gleicher Masse des Grundbausteines wurde an den Polymeren Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäureäthylester studiert.

- Die Herstellung von Polyvinylcyclohexan, ausgehend von Polystyrol, wurde genauer untersucht, im speziellen wurden die genauen Hydrierungsbedingungen für einen Raney - Nickel - Katalysator festgelegt.

Acrylsäureäthylester wurde durch UV-Bestrahlung polymerisiert.

Das verwendete Polystyrol wurde durch anionische Polymerisation erhalten, während es sich bei Polymethylmethacrylat um ein Handelsprodukt der Fa. Röhm und Haas AG, Darmstadt, handelte.

- Bei den Auswertungen der Viskositätsmessungen ergaben sich nach den in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren überraschenderweise verschiedene Werte, die weit ausserhalb der Fehlergrenzen lagen. Anhand der Ergebnisse wurde in unserem Laboratorium von Ibrahim [49] gezeigt, dass nur die Formel von Schulz-Blaschke [35] zuverlässige Daten liefert, die dann für alle weiteren Auswertungen verwendet wurde.

- Es wurde gezeigt, dass der θ - Zustand nicht dem ungestörten Zustand (u-Zustand) identisch ist, wie in der Literatur bis jetzt allgemein angenommen wurde, sondern dass der θ - Zustand lösungsmittelabhängig ist.

- Es wurden eine Reihe Methoden entwickelt, um vom θ - Zustand zum u - Zustand zu gelangen.

Sind mehrer θ - Zustände für ausgezeichnete Lösungsmittel - Fällungsmittel - Paare bekannt, so lassen sich die Lösungsmitteleinflüsse im $([\eta]_{LM}) = f([\eta]_{LM} - [\eta]_{\theta})$-Diagramm extrapolieren.

Für mehrere Polymere eignet sich auch das Neigungskoeffizienten - Staudingerindex - Diagramm zur Ermittlung der ungestörten Dimensionen bei $k = 0,5$. Bei einigen Polymeren ist allerdings die Abhängigkeit der Neigungskoeffizienten von den Staudingerindices nicht sehr gut, so dass diese Methode gewisse Einschränkungen erfährt.

Für polare Lösungsmittelgemische lassen sich die Lösungsmitteleinflüsse auf den u - Zustand durch den Unterschied der gemessenen und der über das arithmetische Mittel der Komponenten berechneten Dielektrizitätskonstanten erfassen.

Aus Literaturdaten können die ungestörten Dimensionen durch das Auftragen der über Stockmayer-Fixman [54] berechneten K_θ - Werte gegen die Flory - Huggins - Konstante χ_1 ermittelt werden.

- Nach den oben angegebenen Methoden wurde für einige Polymere K_o für den ungestörten Zustand berechnet.

Für Polystyrol ergaben sich für K_o zwei ungestörte Zustände, nämlich K_o = 0,0807 ml/g und K_o = 0,073 ml/g. Für Polyvinylcyclohexan wurde ein K_o von 0,0776 ml/g ermittelt.

Polymethylmethacrylat ergab zwei ungestörte Dimensionen von K_o = 0,086 und K_o = 0,053 ml/g.

Bei Polyacrylsäureäthylester wurde ein K_o von 0,084 ml/g gefunden. Daneben besteht noch ein tieferer Wert, der nicht genau bestimmt werden konnte.

- Die Polarisierbarkeit des Substituenten hat bei etwa gleicher Raumbeanspruchung des Substituenten und bei beinahe gleicher Masse des Grundbausteines keinen Einfluss auf die ungestörten Dimensionen eines Polymerknäuels.

- Es scheint, dass kleine Konfigurationseinflüsse, wie sie durch die verschiedene Stellung einer CH_3-Gruppe hervorgerufen werden, keinen Einfluss auf die ungestörten Dimensionen eines Makromoleküls haben.