ETH zürich

ETH Library

Ueber die Flexibilität aliphatischer Polyester

Doctoral Thesis

Author(s):
Knecht, Max Rudolf

Publication date:
1971

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093348

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.

Diss. Nr. 4694

Über die Flexibilität aliphatischer Polyester

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

MAX RUDOLF KNECHT
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 14. April 1939
von Döttingen (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. H.-G. Elias, Korreferent

Juris Druck+Verlag Zürich
1971

5 ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung ungestörter Knäueldimensionen werden hinsichtlich der zugrunde liegenden Theorien und einschränkenden Annahmen beschrieben.

Polytetramethylenadipat und Polyoctamethylensebacat wurden in Lösung zu hohen Molekulargewichten kondensiert. Durch Ringöffnung wurde β-Propiolacton und ε-Caprolacton ebenfalls zu hohen Molekulargewichten polymerisiert. Initiatoren waren Aluminiumalkyle, Alkoholate und tertiäre Amine.

Die Polyester wurden auf ihre Lösungseigenschaften untersucht. Diese sind bei Polypropiolacton je nach Initiator verschieden. Für die vorgesehenen Messungen ist Polypropiolacton zu wenig beständig. Die übrigen Polyester bauen sowohl beim Aufbewahren wie auch in Lösung in sehr geringem Masse ab. Ausgenommen sind Lösungsmittel, welche die Estergruppe heterolytisch angreifen. Die Bestimmung der Glaspunkte an mit flüssigem Stickstoff abgeschreckten Proben war nicht möglich.

Durch Lichtstreuungsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen bis zu möglichst kleinen Konzentrationen wurden die Substanzen auf Assoziation untersucht. Aggregation überprüfte man mit Langzeitversuchen. Die Molekulargewichte blieben innerhalb des Messfehlers konstant.

Bei den hochmolekularen Polymerisaten und Kondensaten war der Quotient M_w/M_n grösser als zwei. M_n wurde durch Membranosmometrie und Dampfdruckosmometrie bestimmt. Nach Gelpermeationschromatographie- und Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen in der Ultrazentrifuge sind die differentiellen Molekulargewichtsverteilungen unimodal. Der Einfluss der Verteilung auf die jeweiligen Messgrössen wurde unter der Annahme einer verallgemeinerten Schulz-Flory-Verteilung berücksichtigt.

Nach sieben Methoden wurden auf Grund der Vorstellung des undurchspülten Knäuels ungestörte Dimensionen ermittelt und untereinander verglichen.

Die Uebertragung einer modifizierten Flory-Huggins-Gittertheorie für ein binäres System auf ein ternäres wird im Zusammenhang mit der Bestimmung von φ_{crit} über Fällungspunkttitration diskutiert.

Die Knäuelgrösse aus Lichtstreuungsmessungen wurde mit derjenigen aus Viskosimetrie unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsverteilung verglichen.

Die flexibilisierende Wirkung der Estergruppe in der Polymethylenkette wird bestätigt und entspricht im Ausmass der Konformationsanalyse der Literatur. Ternäre Thetasysteme geben unterschiedliche Knäueldimensionen. Auch in binären Systemen sind Lösungsmitteleinflüsse möglich. Dimensionsvergleiche müssen immer über mehrere Methoden erfolgen.