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

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in grosser Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.-G. Elias,

meinen aufrichtigen Dank für die wohlwollende Leitung und Unterstützung dieser Arbeit.

Ich danke der Max - Buchner - Forschungsstiftung für die Unterstützung, die diese Arbeit ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 9

2 Experimentelles 12

2.1 Substanzen 12

2.1.1 Polystyrol 12

2.1.2 Polyvinylcyclohexan 12

2.1.2.1 Literatur 12

2.1.2.2 Synthese 13

2.1.2.2.1 Versuchsführung 13

2.1.2.2.2 Ergebnisse 17

2.1.2.3 Charakterisierung von Polyvinylcyclohexan 18

2.1.3 Polymethylmethacrylat 19

2.1.4 Polyacrylsäureäthylester 21

2.1.4.1 Herstellung 21

2.1.4.2 Charakterisierung 21

2.2 Lösungsmittel 22

2.2.1 Dichte 22

2.2.2 Dielektrizitätskonstante 23

2.2.3 Dampfdruckmessungen und Molkohäsionsenergiedichten 23

2.3 Messmethoden 25

2.3.1 Fällungspunkt-Titration 25

2.3.2 Lichtstreuung 26

2.3.3 Viskosität 28

2.3.4 Osmose 28

2.3.5 Brechungsindex-Inkrement 29

3 Ergebnisse 34

3.1 Polystyrol 34

3.1.1 Streulichtmessungen 34

3.1.2 Viskositätsmessungen 36

3.1.3 Die universelle Konstante ϕ_0 39

3.1.4 Lösungsmitteleinfluss auf den θ-Zustand von Polystyrol 42

3.2 Polyvinylcyclohexan 45

3.2.1 Streulichtmessungen 45

3.2.2 Viskositätsmessungen 48

3.2.3 Lösungsmitteleinfluss auf den θ-Zustand von Polyvinylcyclohexan 48

3.3 Polymethylmethacrylat 50

3.3.1 Streulichtmessungen 50

3.3.2 Viskositätsmessungen 51

3.3.3 Molekulargewicht und Theta-Dimensionen 54

3.3.4 Lösungsmitteleinfluss auf den θ-Zustand von Polymethylmethacrylat 55

3.3.5 Die universelle Konstante ϕ_o 58

3.3.6 Einfluss der Gemischzusammensetzung 59

3.4 Polyacrylsäureäthylester 61

4 Diskussion 64

5 Zusammenfassung 68

6 Literatur 70

1 EINLEITUNG

Lineare Makromoleküle liegen nach den heutigen Annahmen in Lösung überwiegend als regellose statistische Knäuel vor, da das Auftreten von Helixstrukturen an starke und spezifische intramolekulare Bindungen, wie sie bei gewissen Proteinen und Nucleinsäuren auftreten, geknüpft zu sein scheint. Innere Wechselwirkungen, herrührend von den Eigenschaften der Kette, und äussere Wechselwirkungen, herrührend von der Lösungsmittelumgebung des Makromoleküls, verursachen eine Aufweitung des Knäuels gegenüber dem idealen statistischen Knäuel. Das Quadrat des Trägheitsradius $\langle r_{oo} \rangle^2$ des idealen Knäuels ist bei hohen Polymerisationsgraden $[(n+1) \rightarrow \infty]$ durch die Anzahl der Bindungen (n) und deren Bindungslängen (l) gegeben durch:

$$\langle r_{oo} \rangle^2 = \frac{nl^2}{6} \tag{1}$$

Sind nur innere Wechselwirkungen vorhanden, erhält man das Quadrat des Trägheitsradius $\langle r_o \rangle^2$ des ungestörten Knäuels unter Berücksichtigung der Valenzwinkel ϑ und der ausgeschlossenen Winkel ϕ ("Rotationsbehinderung", bezogen auf die trans-Konformation) [1a].

$$\langle r_o \rangle^2 = \langle r_{oo} \rangle^2 \left(\frac{1 - \cos\vartheta}{1 + \cos\vartheta}\right) \left(\frac{1 + \cos\phi}{1 - \cos\phi}\right) \tag{2}$$

Die äusseren Wechselwirkungen können nach P. J. Flory [1b] durch einen Expansionsfaktor α erfasst werden, so dass sich für das Quadrat des Trägheitsradius $\langle r \rangle^2$ eines realen Kettenmoleküls ergibt:

$$\langle r \rangle^2 = \alpha^2 \langle r_o \rangle^2 \tag{3}$$

Die Dimensionen eines Makromoleküls lassen sich durch verschiedene Messmethoden erfassen. Die einfachste und schnellste ist die Viskositätsmessung. Das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes kann durch die modifizierte Staudinger-Gleichung

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \tag{4}$$

erhalten werden, wobei $[\eta]$ der Staudinger - Index ist und K und a zwei Konstanten bedeuten. Da der Staudinger - Index $[\eta]$ wiederum durch die ungestörten Dimensionen und den Expansionsfaktor α bestimmt wird [1c, 2]:

$$[\eta] = \Phi \, (\langle r_o \rangle^2 / \overline{M}_v)^{3/2} \, \overline{M}_v^{0,5} \cdot \alpha^{2,43} \qquad (5)$$

muss im Prinzip ein Konstitutionseinfluss auf die Staudinger - Indices bei sonst konstanten Bedingungen bestehen. Φ ist dabei eine noch lösungsmittelabhängige Konstante. Dieser durch Gl. (2) gegebene Einfluss wird somit bei den ungestörten Dimensionen des Makromoleküls besonders gut hervortreten, da dort mit $\alpha \equiv 1$

$$[\eta]_o = \Phi_o \, (\langle r_o \rangle^2 / \overline{M}_v)^{3/2} \, \overline{M}_v^{0,5} \qquad (6)$$

gelten muss. Damit sollte im Prinzip die Aufstellung einer allgemeinen Viskositäts-Molekulargewichts - Beziehung möglich sein [3, 4], vorausgesetzt, es gelingt, die Rotationsbehinderung bei den einzelnen Polymertypen als Funktion der Konstitution und der Konfiguration genau genug zu erfassen.

Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss der Konstitution auf die ungestörten Dimensionen von kettenförmigen Makromolekülen setzen somit eine einfache Methode zur Ermittlung der ungestörten Dimensionen voraus. Für den ungestörten Zustand sei im Folgenden der Ausdruck u - Zustand verwendet, um ihn scharf vom θ - Zustand zu unterscheiden. Bis zu Beginn dieser Arbeit wurde nämlich praktisch durchwegs angenommen, dass das Makromolekül im Theta - Zustand automatisch seine ungestörten Dimensionen einnimmt. Im Theta - Zustand kompensieren sich nämlich Verdünnungsenthalpie und Excess - Verdünnungsentropie so weg, dass die freie Excess - Verdünnungsenthalpie gleich null wird. Als Folge davon wird wiederum der zweite Virialkoeffizient $A_2 = 0$ und der Exponent der modifizierten Staudinger - Gleichung (Gl. 4) zu $a = 0,5$.

Zur Bestimmung des Theta - Zustandes ist eine Reihe von Methoden bekannt [5]. Von diesen eignet sich nur die Fällungspunkt - Titration zur Ermittlung von Theta - Lösungsmitteln [6], da sie als einzige nicht mit Absolutmethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes arbeitet, was naturgemäss die erste Bedingung für die Bestimmung des Molekulargewichtes aus Konstitution und Staudinger - Index ist.

Es war daher zunächst zu prüfen, ob u - und θ - Zustand identisch sind, d. h. ob noch Lösungsmitteleinflüsse auf die θ - Zustände existieren. Die Literaturanga-

ben dazu waren bei Beginn dieser Untersuchung unklar, da in den meisten Fällen kein solcher Lösungsmitteleffekt gefunden wurde [1], die wenigen Angaben waren nicht recht deutbar [7, 8]. Die in dieser Arbeit an Polystyrol ausgeführten Messungen ergaben jedoch überraschend hohe Lösungsmitteleinflüsse auf den Theta - Zustand, wie auch an Polymethylmethacrylat bestätigt werden konnte. Es wurde daher weiterhin nach Methoden gesucht, um den u - Zustand aus dem θ - Zustand zu erhalten.

Mit den so erhaltenen Methoden wurden dann die u - Zustände von Polystyrol, Polyvinylcyclohexan, Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäureäthylester ermittelt. Die ersten beiden Polymeren wurden gewählt, um den Einfluss der Polarisierbarkeit bei sonst etwa gleich grosser Raumbeanspruchung des Substituenten zu prüfen, während anhand der beiden andern Polymeren der Einfluss der 1,1 - Substitution bei sonst gleicher Masse des Grundbausteins untersucht werden sollte.

2 EXPERIMENTELLES

2.1 Substanzen

2.1.1 Polystyrol

Das untersuchte ataktische Polystyrol L9 wurde durch anionische Polymerisation hergestellt [9]. Die Gradientenkurven bei der Ultrazentrifugation wiesen nur einen einzigen Gipfel auf. Die direkte Bestimmung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes aus Lichtstreuungsmessungen in Cyclohexan bei 35°C ergab $\overline{M}_w$ = 353 000. In guter Uebereinstimmung damit wurde aus viskosimetrischen Messungen bei 25°C in Benzol ($[\eta]$ = 121,5 ml/g) über die entsprechende Eichbeziehung [10] ein Molekulargewicht von $\overline{M}_v$ = 337 000 berechnet und durch kombinierte Sedimentations- und Diffusionsmessungen in Benzol bei 25°C ein $\overline{M}_{SD}$ = 321 000 erhalten. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ergab sich aus Messungen in benzolischer Lösung an Ultracellafiltern allerfeinst zu $\overline{M}_n$ = 173 000.

2.1.2 Polyvinylcyclohexan

2.1.2.1 Literatur

Das verwendete Polyvinylcyclohexan wurde durch Hydrieren von Polystyrol hergestellt. Da die in der Literatur angegebenen Methoden nicht zum gewünschten Erfolg führten, musste eine Anzahl Versuche durchgeführt werden, um ein vollständig hydriertes Produkt zu erhalten. Polystyrol lässt sich nicht unter den selben Bedingungen hydrieren wie Aethylbenzol oder Styrol. Um alle Benzolkerne einer Makromolekülkette zu hydrieren, die hier viel enger und starrer gepackt als bei niedermolekularen Stoffen sind, benötigt man aktivere Katalysatoren und schärfere Bedingungen.

H. Staudinger, E. Geiger und E. Huber [11] haben erstmals die Hydrierung von Polystyrol zu Polyvinylcyclohexan studiert. Eine oft angewandte Methode wurde von H. Staudinger und V. Wiederstein [12] entwickelt, bei der das Polystyrol mit einem Nickelkatalysator nach C. Kelber [13] in einer Dekalinlösung bei 200°C unter 150 atm Wasserstoffdruck reduziert wurde. Die vollständige Hydrie-

rung wurde mit Tetranitromethan kontrolliert. Das erhaltene Produkt löste sich in Aether, was darauf schliessen lässt, dass es sich bei Staudinger's Polymeren um sehr niedermolekulare Verbindungen handelte. Nach der gleichen Methode arbeiteten A. J. Warner und D. K. Keel [14]. Die Autoren gaben auch eine Trennungsmethode für Ausgangs- und Endprodukt an. Dieses auf Löslichkeitsunterschieden beruhende Verfahren erscheint jedoch bei hochmolekularen Makromolekülen von zweifelhaftem Werte, da dort nämlich hydrierte und nicht hydrierte Benzolkerne innerhalb der selben Kette vorhanden sein werden. A. Steinhofer, R. Polster und H. Friedrich [15] entwickelten eine Hydrierung mit Katalysatoren aus Nickel, Kobalt oder Platin - Metallen auf einem Träger bei Drucken von 150 - 750 atm und Temperaturen von 50 - 270°C. Sie erhielten ein vollständig hydriertes Polyvinylcyclohexan, ohne dass das Polystyrol während der Reaktion abbaute. Da die Patentschrift die Herstellung der Katalysatoren nicht angibt, anderseits aber die Aktivität der Katalysatoren entscheidend für den Erfolg der Hydrierung ist, wie die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, konnte das Patent nicht nachgearbeitet werden.

2.1.2.2 Synthese

2.1.2.2.1 Versuchsführung: Als Ausgangsprodukt für alle Versuche diente Polystyrol V, ein Handelsprodukt der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein, das durch Nachbehandlung von Monomereinschlüssen befreit worden ist. Das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes betrug $\overline{M}_v = 3,16 \cdot 10^5$ [25], das Gewichtsmittel $\overline{M}_w = 3,33 \cdot 10^5$ und der Staudinger - Index $[\eta] = 111,9$ ml/g in Toluol bei 25°C (dn/dc = 0,112 ml/g in Toluol (25°C, 546 nm)). Die Versuchsreihe begann mit der Staudinger'schen Methode, bei der jedoch keine völlige Hydrierung erreicht wurde. Katalysatoraktivität und Hydrierungsbedingungen wurden daher verschärft.

Versuch H1: An einem teilreduzierten Nickelcarbonat als Katalysator [13] wurde Polystyrol unter den Bedingungen von H. Staudinger und V. Wiederstein [12] reduziert.

Der Katalysator wurde durch Reduktion von Nickelcarbonat im Wasserstoffstrom gewonnen. 50 g Nickelcarbonat wurden langsam während zwei Stunden im Wasserstoffstrom auf 300°C erhitzt, und während drei Stunden bei dieser Temperatur reduziert. Dann wurde die Temperatur auf 350°C erhöht und weitere drei Stunden reduziert. Der Ofen wurde im Wasserstoffstrom abgekühlt und der Wasserstoff durch

Kohlendioxyd verdrängt. Das erhaltene schwarze, leicht glänzende Reaktionsprodukt wurde unter Kohlendioxyd in einen Kolben abgefüllt und verschlossen. Es wurde 35 g Katalysator erhalten. Der Katalysator musste vor Luft geschützt werden, da er durch Oxydation inaktiviert wird.

7,5 (0,072 Mol bezogen auf den Grundbaustein) Polystyrol V wurden in 250 ml einmal destilliertem Dekalin gelöst und mit 30 g Nickelkatalysator in einen 500 ml Drehautoklaven gefüllt. Nach Entfernen der Luft wurde der Drehautoklav mit 75 atm Wasserstoff versehen und in 35 Minuten auf 200°C erhitzt.

Reaktionsverlauf:

Zeit h	Temp. °C	Druck atm
0	25	75
1	200	140
2	200	130
4	200	125

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und mit Dekalin gewaschen. Die Lösung wurde in Aceton gefällt. Die angegebene Fällung im Patent von A. J. Warner und D. K. Keel [14] dürfte auf einem Irrtum beruhen, da Dekalin nicht in Methanol löslich und daher keine Fällung möglich ist. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der abfiltriert und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Es wurden 7,45 g hydriertes Produkt erhalten. Die Analyse im UV - Spektrophotometer ergab, dass die Hydrierung nur zu 37,6 % erfolgt war. Der Hydrierungsgrad wurde im UV - Spektrum durch die Abnahme der Polystyrolbande, die sich bei 262 nm befindet, bestimmt. Es wurde mit einem UV - Spektrophotometer Modell DK 2 der Fa. Beckman, Fullerton, California, auf Absorption gearbeitet. Der Extinktionskoeffizient ε der Polystyrolbande beträgt $\varepsilon = 2,46 \cdot 10^3$. Zur Auswertung wurde die Intensität der Polystyrolbande gleich 100 % gesetzt und linear zwischen diesem Wert und dem Wert null für Polyvinylcyclohexan interpoliert. Die Ausbeute betrug 97,21 %. Es blieb sehr wahrscheinlich eine kleine Menge Polymer am Katalysator absorbiert.

In den nächsten Versuchen wurde die Aktivität des Katalysators gesteigert. Es wurde Raney - Nickel verwendet.

Versuch H2: Für die Herstellung des Raney - Nickels wurde die Methode von H. Adkins und H.R. Billica [16] und H. Adkins [17] verwendet. In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 128 g Natriumhydroxyd in 500 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann wurden unter Rühren während dreissig Minuten 100 g Nickel - Aluminium - Legierung zugegeben, so dass die Temperatur zwischen 50 ± 2°C blieb. Es wurde während einer Stunde bei 50°C gerührt. Darauf wurde dekantiert und dreimal mit einem Liter destilliertem Wasser gewaschen. Der Katalysator wurde in einer speziellen Apparatur unter Wasserstoffdruck mit 15 Liter entgastem Wasser gewaschen. Dann wurde der Schlamm zweimal mit 96-proz. Aethanol, zweimal mit absolutem Aethanol und zweimal mit Dekalin gewaschen und zentrifugiert. 30 g (0,288 Grundmol) Polystyrol V wurden in einem Liter Dekalin gelöst mit Raney-Nickel (aus 200 g Legierung hergestellt) in einen 2l-Autoklaven mit Magnetrührer gegeben und dann 150 atm Wasserstoff aufgepresst. Druck und Temperatur änderten sich mit der Zeit wie folgt:

Zeit h	Temp. °C	Druck atm
0	25	150
2	230	220
7	230	160
11	230	150
24	230	140

Nach der Reaktion wurde der Katalysator abzentrifugiert und mehrere Male mit Dekalin ausgewaschen. Die Dekalinlösung wurde in Aceton gefällt. Der Niederschlag wurde mit Aceton gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 31 g Produkt gewonnen, was einer Ausbeute von 99,1 % entspricht. Die Hydrierung war zu 75,8 % vollständig. Da die Hydrierung unter diesen Bedingungen nicht vollständig war, wurden in einem weiteren Versuch der Wasserstoffdruck und die Temperatur erhöht.

Versuch H3: 22,5 g (0,207 Mol bezogen auf einen zu 75,8 % hydrierten Grundbaustein) nicht vollständig hydriertes Polystyrol wurden in 750 ml Dekalin gelöst und mit aus 200 g Nickel - Aluminium - Legierung gewonnenem Raney - Nickel im Zweiliterautoklaven mit Magnetrührer unter 180 atm Wasserstoff langsam auf 250°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 24 Stunden belassen.

Reaktionsverlauf:

Zeit h	Temp. °C	Druck atm
0	25	180
2	250	250
9	250	230
24	250	210

Die Aufarbeitung geschah wie im Versuch H2. Es wurden 22,7 g Polyvinylcyclohexan gewonnen, was einer Ausbeute von 99,7 % entspricht. Die UV - Analyse zeigte, dass die Polystyrolbande vollständig verschwunden war.

Versuch H4: Die vollständige Hydrierung konnte beim Versuch H3 nur über zwei Schritte erhalten werden. In diesem Versuch sollte nun in einem Schritt Polyvinylcyclohexan hergestellt werden.

30 g (0,288 Mol) Polystyrol V wurde in einem Liter Dekalin gelöst und mit Katalysator von 200 g Legierung in einen Zweiliterautoklaven mit Magnetrührer eingefüllt. Nach Entfernen der Luft wurde der Autoklav bei 25°C mit 180 atm Wasserstoff versehen, langsam auf 270°C erhitzt und 24 Stunden belassen.

Reaktionsverlauf:

Zeit h	Temp. °C	Druck atm
0	25	180
2	270	260
7	270	210
24	270	170

Das Reaktionsprodukt wurde wie in Versuch H2 aufbereitet. Es wurden 31,5 g Polyvinylcyclohexan hergestellt; die Ausbeute betrug somit 99,4 %. Die Hydrierung war vollständig.

Versuch H5: Bei Temperaturen über 200°C tritt nach H. Staudinger et al. [11] ein Abbau ein. Daher wurde in einem weiteren Versuch untersucht, ob eine völlige Hy-

drierung bereits bei 200°C mit Raney - Nickel bei entsprechend längeren Hydrierungszeiten möglich sei.

6 g (0,058 Grundmol) Polystyrol V wurden in 200 ml Dekalin gelöst und mit Katalysator aus 50 g Legierung versehen, während 48 Stunden in einem 250 ml Drehautoklav bei 200°C und 210 atm reagieren gelassen.

Reaktionsverlauf:

Zeit h	Temp. °C	Druck atm
0	25	160
1	180	200
2	200	210
4	200	190
48	200	185

Das Reaktionsprodukt wurde wie beim Versuch H2 aufbereitet. Es wurden 6,1 g Produkt gewonnen, was einer Ausbeute von 98,4 % entspricht. Der Hydrierungsgrad betrug 42,8 %.

2.1.2.2.2 Ergebnisse: Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zur Hydrierung von Polystyrol sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Staudinger - Indices [η] des Ausgangsproduktes und der Hydrierungsprodukte wurden in Toluol bei 25°C bestimmt.

Tabelle 1 Ergebnisse der Hydrierungsversuche am Polystyrol

Versuch	Katalysator	Temp. °C	Druck atm	Zeit Std.	Hydrierung %	[η] ml/g	Ausbeute %
Ausgangsprodukt						111,9	
H1	red. $NiCO_3$	200	140	4	37,63	-	97,2
H5	Raney-Ni	200	210	48	42,8	94,2	98,4
H2	Raney-Ni	230	220	24	75,77	49,6	99,1
H3	Raney-Ni	250	250	24	100	23,53	99,7
H4	Raney-Ni	270	260	24	100		99,4

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Staudinger'sche Hydrierungsmethode sich offenbar nur für sehr niedermolekulare Polystyrole eignet (Versuch H1). Auch beim aktiveren Raney - Nickel - Katalysator wird jedoch eine vollständige Hydrierung erst bei Temperaturen zwischen 250 und 270°C erreicht. Unter diesen Bedingungen nehmen die Staudinger - Indices jedoch schon drastisch ab. Diese Abnahme der $[\eta]$ - Werte ist durch den starken Abbau bedingt, wie durch Streulicht - Messungen nachgewiesen wurde. Bei der Hydrierung sinkt nämlich das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von 333 000 auf 61 900, was einem Faktor von 5,38 entspricht. Da der Staudinger - Index um einen Faktor von 4,75 fällt, kann daraus schon geschlossen werden, dass die Lösungseigenschaften von Polystyrol und Polyvinylcyclohexan im guten Lösungsmittel Toluol nicht sehr verschieden sind (vgl. auch Abschnitt 3.2).

2.1.2.3 Charakterisierung von Polyvinylcyclohexan

Die bei den Versuchen H3 und H4 angefallenen, vollständig hydrierten Produkte wurden zusammen in Chloroform gelöst und in Aceton umgefällt. Das so erhaltene homogenisierte Produkt wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet.

Polyvinylcyclohexan löst sich bei Zimmertemperatur in folgenden Lösungsmitteln:

Kohlenwasserstoffe:	n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Dekalin, Benzol, Toluol, Xylol
chlorierte Kohlenwasserstoffe:	Chlorbenzol, Brombenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-cis-Dichloräthylen, 1,2-trans-Dichloräthylen
cyclische Aether :	Tetrahydrofuran

Es ist dagegen unlöslich in:

Alkoholen :	Methanol, Aethanol, Propanol, i-Propanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol
Estern :	Methylacetat, Aethylacetat, Methylpropionat
Ketonen :	Aceton, Butanon, Pentanon-2, Heptanon-2, 3-Methylheptanon-2
Aethern :	Diäthyläther, Diisopropyläther, Dioxan

Zur Molekulargewichtsbestimmung durch Streulicht-Messungen eignen sich nur solche Lösungsmittel, in denen das Polymere ein genügend hohes Brechungsin-

dex - Inkrement aufweist, d.h. also Lösungsmittel mit sehr niedrigem oder sehr hohem Brechungsindex. Da für Polyvinylcyclohexan die Brechungsindex - Inkremente in Tetrahydrofuran bei 25°C und 546 nm dn/dc = 0,131 ml/g und für Cyclohexan dn/dc = 0,101 ml/g betrugen, wurden diese Lösungsmittel für die Lichtstreuungs-Messungen verwendet.

Die osmotischen Drucke wurden in 2-Kammer - Metall - Osmometern [18] an Cellophan 600-Membranen nach der statischen Methode in Benzol gemessen, da bei Benzol die Verdunstung geringer als bei Tetrahydrofuran war. Die sehr schwache Permeation des Gelösten (0,05 cm in 1200 Stunden) wurde durch Extrapolation nach $\log \Delta h = f(t)$ eliminiert.

Aus den so erhaltenen Gewichtsmitteln $\overline{M}_w$ des Molekulargewichtes in Tetrahydrofuran (61 300 ± 890) und Cyclohexan (62 500 ± 750) und dem Zahlenmittel $\overline{M}_n$ in Benzol (46 000 ± 4200) errechnet sich über [19]

$$\frac{\overline{M}_v}{\overline{M}_n} = \frac{1-a}{2} + \frac{1+a}{2}\left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}\right) \qquad (7)$$

für den Theta - Zustand (a = 0,5) ein $\overline{M}_v$ = 58 100 und $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ entsprechend zu 1,35. Das Produkt weist somit eine engere Verteilung als das Ausgangs - Polystyrol auf.

Die zweiten Virialkoeffizienten betrugen in Tetrahydrofuran $(A_2)_{LS}$ = 0,027 ± 0,15, in Cyclohexan $(A_2)_{LS}$ = 9,9 ± 0,97 und in Benzol $(A_2)_{OP}$ = 5,7 ± 0,58 Atm·$ml^2 \cdot g^{-2}$. Tetrahydrofuran stellt somit für Polyvinylcyclohexan bei 25°C praktisch ein Theta - Lösungsmittel dar.

Eine Winkelabhängigkeit der Streulicht - Intensitäten und eine Depolarisation des Streulichtes wurden nicht beobachtet.

2.1.3 Polymethylmethacrylat

Die beiden untersuchten Polymethylmethacrylate RH-A und RH-C waren Proben der Fa. Röhm und Haas AG, Darmstadt. Sie wurden aus Aceton in Methanol einmal umgefällt und durch Lichtstreuungsmessungen in Aceton und durch Osmosemessungen in Dimethylformamid jeweils bei 25°C charakterisiert.

Die Lichtstreuungsmessungen wurden bei einer Wellenlänge von 546 nm in Aceton durchgeführt. Das Brechungsindex - Inkrement von Polymethylmethacrylat bei 25°C in Aceton bei 546 nm betrug dn/dc = 0,135 ml/g.

Die osmotischen Messungen wurden in Zweikammer-Metallosmometer [18] an Cellophan 600-Membranen nach der statischen Methode ausgeführt, wobei "von unten her" gearbeitet wurde. Während die Steighöhendifferenzen beim hochmolekularen RH-C nach Erreichen der Maximalwerte bis zu Beobachtungszeiten von etwa 500 Stunden auf ± 0,001 cm konstant blieben, wurde beim RH-A über diesen Zeitraum ein schwaches Absinken beobachtet. Dieser durch Permeation bedingte kleine Abfall wurde eliminiert, indem die Steighöhendifferenzen im $\log(\Delta h) = f(\Delta t)$ - Diagramm auf die Zeit null extrapoliert wurden.

Die erhaltenen Gewichtsmittel (Lichtstreuung) und Zahlenmittel (Osmose) des Molekulargewichtes sind in Tabelle 2 zusammen mit den über Gleichung (7) errechneten Viskositätsmitteln $(\overline{M}_v)_\theta$ für den θ - Zustand zusammengestellt. Ferner sind dort die 2. Virialkoeffizienten aus osmotischen $((A_2)_{Osmose})$ und Lichtstreuungs-Messungen $((A_2)_{LS})$ in Atm·ml^2g^{-2} aufgeführt.

Tabelle 2 Molekulargewichte der beiden untersuchten Polymethylmethacrylat-Proben nach Lichtstreuungs- und Osmose-Messungen bei 25°C in Aceton bzw. Dimethylformamid

Messwert	Substanz RH-A	Substanz RH-C
$\overline{M}_w$ (Aceton)	51 000 ± 4 300	3 670 000 ± 50 000
$\overline{M}_n$ (DMF)	32 200 ± 300	2 180 000 ± 60 000
$\overline{M}_v$ (a = 0,5)	46 100	3 300 000
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1,57	1,68
$(A_2)_{LS}$ (Aceton)	8,2 ± 0,61	2,18 ± 0,052
$(A_2)_{OP}$ (DMF)	10,9 ± 0,16	6,18 ± 0,082

2.1.4 Polyacrylsäureäthylester

2.1.4.1 Herstellung

Polyacrylsäureäthylester wurde durch Lösungspolymerisation [20] aus Acrylsäureäthylester purum der Fa. Fluka, Buchs, hergestellt. Das mit Hydrochinonmonomethyläther stabilisierte Monomere wurde bei Normaldruck destilliert. Die verwendete Fraktion ging bei 98 - 100°C über. Um die Verzweigung zurückzudrängen, wurde unter Stickstoff zwischen -7°C und 5°C mit UV - Bestrahlung und mit kleinem Umsatz polymerisiert.

250 ml destilliertes Aethylacetat und 0,02 g Azodiisobutyronitril wurden auf -7°C gekühlt. Es wurden 51,3 g destilliertes Monomeres zugegeben und mit UV-Bestrahlung während 10 Minuten anpolymerisiert. Dann wurden weitere 50,1 g Monomeres gelöst in 100 ml Aethylacetat mit 0,02 g Azodiisobutyronitril zugegeben. Es wurde während zwei Stunden mit UV bestrahlt und mit Hydrochinon abgebrochen. Die sehr zähflüssige Masse wurde mit Chloroform aufgenommen und in n-Hexan gefällt. Es wurden 14,7 g Polymer gewonnen, was einem Umsatz von 14,5 % entspricht.

2.1.4.2 Charakterisierung

Da die Polymerisation nach einem Zweistufenverfahren ausgeführt wurde, wodurch eine bimodale Molekulargewichtsverteilung hätte entstehen können, wurde das Sedimentationsverhalten in der Ultrazentrifuge (59 780 U/min, 0,0065 g/ml, 25°C, Theta-Gemisch Aceton/n-Hexan) geprüft. Das Sedimentationsdiagramm wies jedoch nur einen symmetrischen Gipfel auf. Die auf der Annahme einer "glatten" Verteilungsfunktion beruhenden Umrechnungen auf Viskositätsmittel usw. waren daher zulässig (vgl. weiter unten).

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes wurde durch Streulichtmessungen bei einer Wellenlänge von 546 nm in Aceton bei 25°C zu $\overline{M}_w$ = 1 510 000 ± 18 000 bestimmt. Das Brechungsindexinkrement betrug für 546 nm in Aceton bei 25°C dn/dc = 0,099 ml/g.

Die osmotischen Drucke wurden in 2-Kammer - Metall - Osmometern [18] an Cellophan 600-Membranen nach der statischen Methode in Dimethylformamid bei 25°C gemessen, da bei Dimethylformamid die Verdunstung geringer als bei Aceton war. Das erhaltene Zahlenmittel des Molekulargewichtes betrug $\overline{M}_n$ = 456 000 ± 5 100

Aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel wurde über Gl. (7) ein Viskositätsmittel für den Theta - Zustand (a = 0,5) von $\overline{M}_v$ = 1 240 000 berechnet, bei einem entsprechenden $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 3,31.

Die zweiten Virialkoeffizienten betrugen in Aceton $(A_2)_{LS}$ = 9,17 ± 0,014 und in Dimethylformamid $(A_2)_{OP}$ = 12,01 ± 0,040 $Atm \cdot ml^2 \cdot g^{-2}$.

2.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach vorheriger Trocknung rektifiziert, bis ihr Brechungsindex den Literaturdaten [21] auf $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ entsprach. Da die Fällungspunkt-Titrationen ausserordentlich empfindlich auf kleine Schwankungen in der Reinheit der Lösungsmittel sind [22], wurden alle Messungen mit einem einmal hergestellten Stock der Lösungsmittel ausgeführt. Die in den folgenden Messungen verwendeten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische sind nach Dichten (ϱ), Molkohäsionsenergiedichten (δ) und nach Dielektrizitätskonstanten (ε) näher charakterisiert. Die Werte sind teils gemessen, teils berechnet, geordnet nach untersuchten Polymeren in Tabelle 3 für Polystyrol und in Tabelle 4 für Polymethylmethacrylat zusammengestellt.

2.2.1 Dichte

Die Dichten der verwendeten Mischlöser wurden in Pyknometern von 9,35 ml Inhalt bei 25,00 ± 0,01°C gemessen. Die experimentell bestimmten Dichten sind den über die Volumenteile unter Annahme der Additivität der Volumina berechneten Werten gegenübergestellt (Tab. 3 und 4). Die gemessenen Dichten sind gegenüber den berechneten meist etwas kleiner, da die Volumenkontraktion nicht rechnerisch erfasst werden kann.

2.2.2 Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante ε wurden in einem Dekameter Typ DK 03 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim (Obb.), gemessen. Die direkt bestimmten Werte sind den über die Annahme der Additivität berechneten Daten gegenübergestellt (Tab. 3 und 4).

2.2.3 Dampfdruckmessungen und Molkohäsionsenergiedichten

Die Dampfdrucke p der Lösungsmittelgemische wurden bei verschiedenen Temperaturen T ermittelt und aus der Gleichung von Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \tag{8}$$

über die integrierte Form

$$\log \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_a}{4,574} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{9}$$

die äussere Verdampfungsenthalpie ΔH_a berechnet. Daraus wurde unter Annahme des idealen Gasgesetzes die innere Verdampfungsenthalpie ΔH_i und daraus die Molkohäsionsenergiedichte δ

$$\delta^2 = e = \frac{\Delta H_i}{V_{app}} = \frac{\Delta H_a - RT}{V_{app}} \tag{10}$$

für 25°C berechnet. V_{app} ist das scheinbare Molvolumen des Gemisches, das aus den Molenbrüchen der Gemischbestandteile erhalten wurde. Diesen experimentell erhaltenen Werten wurden die aus den Molkohäsionsenergiedichten [24] und Molenbrüchen der Gemischbestandteile berechneten Daten gegenübergestellt.

Tabelle 3 Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel und Lösungsgemische bei 25°C für die Untersuchung an Polystyrol

System	φ crit	ρ (g/ml)		ε		δ	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
Benzol/Methanol	0,222	0,8537	0,8558	6,95	13,96	10,22	11,20
Benzol/i-Propanol	0,358	0,8370	0,8414	-	8,58	8,96	10,02
Benzol/Cyclohexanol	0,616	0,9167	0,9323	7,95	9,78	7,84	10,48
Benzol/n-Hexan	0,653	-	0,7463	-	2,03	-	8,10
Butanol/Methanol	0,113	0,8000	0,7994	19,55	21,61	9,55	10,44
Butanon/i-Propanol	0,114	0,7966	0,7987	17,30	18,48	8,53	9,57
Dioxan/Methanol	0,286	0,9585	0,9641	7,30	17,42	10,89	12,24
Chloroform/Methanol	0,248	1,2959	1,3082	-	15,85	10,52	11,39
Chlorbenzol/i-Propyläther	0,680	-	0,8116	-	4,57	-	-
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	0,183	-	1,4381	-	12,84	-	10,63
Cyclohexan (35°C)	-	-	-	-	-	-	8,2 [21]
Benzol	-	-	0,8737[23]	-	2,27[23]	-	9,15[24]
Butanon	-	-	0,7995[23]	-	18,35[23]	-	9,30[24]
Dioxan	-	-	1,0337[23]	-	2,21[23]	-	10,00[24]
Chloroform	-	-	1,4800[23]	-	4,75[23]	-	9,35[24]
Chlorbenzol	-	-	1,0000[23]	-	5,62[23]	-	9,50[24]
Tetrachlorkohlenstoff	-	-	1,5842[23]	-	2,23[23]	-	8,57[24]

Tabelle 4 Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel und Lösungsgemische bei 25°C für die Untersuchungen am Polymethylmethacrylat

System	φ crit	ρ (g/ml)		ε		δ	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
Benzol/Cyclohexan	0,3236	0,8357	0,8429	2,15	2,20	8,42	8,88
Dioxan/Cyclohexan	0,4494	0,9139	0,9191	2,09	2,13	8,46	9,29
Butanon/i-Propanol	0,4690	0,7906	0,7925	16,80	18,33	9,06	10,35
Butanon/Cyclohexan	0,4055	-	0,7910	10,50	12,39	-	8,90
Butanon/n-Hexan	0,2925	0,7650	0,7572	12,47	14,70	8,01	8,86
Aceton/Aethanol	0,4440	0,7864	0,7900	20,90	22,50	9,87	11,35
Toluol/n-Hexan	0,1882	-	0,8241	-	2,20	-	8,64
Aceton/Methanol	0,2190	0,7900	0,7908	21,30	24,71	9,72	11,43
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	0,4665	1,2114	1,2122	15,30	29,27	10,89	12,57
Tetrachlorkohlenstoff/n-Hexan	0,0064	1,5788	1,5783	-	2,23	8,16	8,57
n-Butylchlorid (35°C)	-	0,8837	0,884	6,90	-	7,15	-
Toluol	-	-	0,8623[23]	-	2,38[23]	-	8,90[24]
Aceton	-	-	0,7920[23]	-	20,70[23]	-	9,89[24]

2.3 Messmethoden

2.3.1 Fällungspunkt-Titration

Alle Titrationen wurden mit einem Lumetron - Kolorimeter mit thermostatisierter und gerührter Küvette ausgeführt. Der Fällungsmittelzufluss erfolgte über eine automatische Bürette der Fa. Metron, Herisau. Die optische Dichte als Funktion der zugetropften Fällungsmittelmenge wurde auf elektrischem Wege mit einem x-y-Schreiber aufgezeichnet. Für Einzelheiten der Apparatur vgl. [22, 25].

Die Messung erfolgte durch Zugabe von Fällungsmittel zu einem abgemessenen Volumen einer auf 25,0 ± 0,1°C thermostatisierten Lösung bekannter Konzentration

bis zur ersten Trübung. Durch Zugabe von Lösungsmittel wurde diese zum Verschwinden gebracht, wodurch eine Konzentrationsverschiebung eintrat. Durch weitere Zugabe von Fällungsmittel wurde der erste Fällungspunkt der neuen Konzentration bestimmt usw. Zur Auswertung der erhaltenen Verdünnungsreihe wurde der Logarithmus des Fällungsmittelbruches φ gegen den Logarithmus der Polymerkonzentration c_p nach folgender Gleichung aufgetragen

$$\log \varphi = \log \varphi_{crit} - K_1 \log c_p \qquad (11)$$

wobei K_1 eine Konstante ist. Durch Extrapolation der log φ -Werte auf 100 % Polymeres wurde ein kritischer Volumenbruch φ_{crit} erhalten, der die Zusammensetzung eines Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisches angibt, welches das entsprechende Polymer von unendlich hohem Molekulargewicht gerade noch löst [6]. In dieser Gemischzusammensetzung befindet sich das untersuchte Polymer im θ - Zustand. Bei der Auswertung wurde angenommen, dass sich das Gesamtvolumen des Gemisches additiv aus den Volumina von Lösungsmittel und Fällungsmittel zusammensetzt, was nach den Tabellen 3 und 4 ohne grössere Fehler zulässig ist.

2.3.2 Lichtstreuung

Die Messungen wurden mit grünem, unpolarisiertem Licht der Wellenlänge 5461 Å mit Streulichtphotometern der Fa. Phoenix, Philadelphia, und der Société française d'instruments de contrôle et d'analyse, Paris, im Winkelbereich 45 - 135° durchgeführt. Molekulargewichte und Virialkoeffizienten wurden über Gleichung (12) berechnet:

$$\frac{1}{\overline{M}_{app}} = \lim_{\vartheta \to 0} \frac{K \cdot c}{R_\vartheta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + \frac{2\,(A_2)_{LS}}{RT} \cdot c + \frac{3\,(A_3)_{LS}}{(RT)^2} \cdot c^2 + \ldots \qquad (12)$$

wobei c die Konzentration des Polymeren, ϑ die Beobachtungswinkel, A_2 und A_3 die zweiten und dritten Virialkoeffizienten der Lichtstreuung, $\overline{M}_w$ das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes, R_ϑ die reduzierte Streulichtintensität, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Die optische Konstante K ist über Gleichung (13) definiert:

$$K = \frac{2\pi n_1^2 \, (dn/dc)^2 \, f_{cab}}{N_L \, \lambda_o^4} \tag{13}$$

n_1 ist der Brechungsindex des Lösungsmittels, dn/dc Brechungsindex - Inkrement des Polymeren, N_L die Loschmidt'sche Zahl, λ_o die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und f_{cab} der Cabannes - Faktor, der nur bei niederen Molekulargewichten eine Rolle spielt und für unsere Messungen immer als eins angenommen werden konnte. Aus der Anfangsneigung β der Winkelabhängigkeit für $c \rightarrow 0$ der reduzierte Streulicht - Intensität

$$(Kc/R_{\vartheta})_{c \rightarrow o} = f\,(\sin^2 (\vartheta/2))$$

wurde der Trägheitsradius $\langle \bar{r} \rangle_z$ berechnet:

$$\langle \bar{r} \rangle_z = \left(\frac{3 \, \overline{M}_w \, \lambda_o^2 \, tg \, \beta}{16 \, \pi^2 \, n_1^2}\right)^{0,5} \tag{14}$$

Bei reinen Lösungsmitteln oder bei isorefraktiven Lösungsgemischen werden aus den obigen Gleichungen direkt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $\overline{M}_w$, der zweite Virialkoeffizient $(A_2)_{LS}$ und das z-Mittel des Trägheitsradius erhalten.

Bei nicht isorefraktiven Gemischen wird aus den Lichtstreuungsmessungen bei konstanter Gemischzusammensetzung ein scheinbares Gewichtsmittel $(\overline{M}_w)_{app}$ erhalten, das gegenüber dem wirklichen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Polymeren stark differieren kann. Dieser Effekt wird durch die bevorzugte Solvatisierung des Polymerknäuels durch eine der Gemischkomponenten bewirkt, was zu einer Aenderung des Milieus in nächster Nähe des Knäuels gegenüber der gesamten Lösung führt. Die Vorzugssolvatation Γ ist durch die Aenderung der Molkonzentration Fällungsmittel δm_F mit der molaren Polymerkonzentration δm_{Pol} bei konstanter Temperatur T, konstantem Druck p und konstanter Molkonzentration des Lösungsmittels m_{LM} gegeben [26]:

$$\Gamma = - \left(\frac{\delta m_F}{\delta m_{Pol}}\right)_{T,p,m_{LM}} \tag{15}$$

Γ ist dennoch keine messbare Grösse. Das wirkliche Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ist über Gleichung (16) mit dem scheinbaren Gewichtsmittel $(\overline{M}_w)_{app}$ verknüpft [30],

$$\frac{1}{(\overline{M}_w)_{app}} = \frac{1}{\overline{M}_w} \left(1 + \Gamma \frac{(dn/dc_F)_{Pol}}{(dn/dc_{Pol})_F}\right) \qquad (16)$$

wobei $(dn/dc_F)_{Pol}$ das Brechungsindex - Inkrement des Fällungsmittels F bei konstanter Polymerkonzentration und $(dn/dc_{Pol})_F$ die Aenderung des Brechungsindex mit der Polymerkonzentration bei konstanter Fällungsmittelkonzentration bedeutet.

Die Vorzugssolvatation ist positiv, wenn das Lösungsmittel bevorzugt absorbiert wird, und negativ, wenn das Fällungsmittel bevorzugt wird. Man erhält ein zu hohes Molekulargewicht, wenn bei positiver Vorzugssolvatation die beiden Brechungsindex-Inkremente verschiedene Vorzeichen besitzen, ein zu tiefes, wenn bei positiver Vorzugssolvatation die Inkremente das gleiche Vorzeichen aufweisen.

Die Werte des Trägheitsradius $\langle r \rangle_z$ werden in Mischlösern durch die Vorzugssolvatation nicht beeinflusst.

2.3.3 Viskosität

Die Durchlaufzeiten der Lösungen wurden mit Ubbelohde Viskosimetern, Typen Oa bzw. I, oder mit Ostwald Viskosimetern, Typen blau und grün, der Fa. Schott & Gen., Mainz, bestimmt. Die Temperatur war auf 25 $\pm$ 0,01°C konstant. Bei den Berechnungen wurde die Hagenbach - Korrektur berücksichtigt. Die Formeln für die Auswertungen werden in Abschnitt 3.1.2 diskutiert.

2.3.4 Osmose

Die osmotischen Messungen erfolgten in Zweikammer - Osmometern [18] mit Ultrafein - Membranen allerfeinst der Fa. Membranfilter - Gesellschaft, Göttingen, oder mit Cellophan 600-Membranen bei 25,00 $\pm$ 0,01°C nach der statischen Methode. Als Lösungsmittel wurden Dimethylformamid oder Benzol verwendet. Aus der beobachteten Steighöhendifferenz Δh zwischen Lösung und Lösungsmittel wurde nach

$$\pi = \Delta h \; \rho_{LM} + h_{Lsg} \, (\rho_{Lsg} - \rho_{LM}) \qquad (17)$$

mit der Dichte des Lösungsmittels ρ_{LM} und der Lösung ρ_{Lsg} und der Steighöhe der Lösung h_{Lsg} über der Membranmitte der osmotische Druck π berechnet und über dessen Konzentrationsabhängigkeit

$$\pi / c = (RT/\overline{M}_n) + (A_2)_{Osm} \cdot c + \ldots \qquad (18)$$

das Zahlenmittel des Molekulargewichtes $\overline{M}_n$.

2.3.5 Brechungsindex - Inkremente

Die Brechungsindices der Lösungsmittel wurden in einem Abbe - Refraktometer der Fa. Zeiss, die Brechungsindex - Inkremente (dn/dc) des Gelösten in einem Differentialrefraktometer der Fa. Phoenix Precision Instruments, Philadelphia, bei 546 nm und 25°C gemessen.

Die erhaltenen Daten sind in Tab. 5 für das Polystyrol, in Tab. 6 für Polyvinylcyclohexan und in Tab. 7 für Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäureäthylester zusammen mit den Literaturdaten zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Brechungsindex - Inkremente dn/dc vom Brechungsindex n_1 des Lösungsmittels wird durch die umgeformte Gladstone - Dale - Regel beschrieben,

$$dn/dc = {}^*V_2 \, n_2 - {}^*V_2 \, n_1 \qquad (19)$$

in der n_2 den Brechungsindex und ${}^*V_2$ das partielle spezifische Volumen des Polymer bedeuten.

Die Abhängigkeiten der Brechungsindex - Inkremente vom Brechungsindex der Lösungsmittel sind in den Abb. 1, 2 und 3 wiedergegeben. Beim Polyvinylcyclohexan ist die geforderte Linearität über den gesamten Messbereich gut erfüllt. Die Messdaten lassen sich unabhängig davon, ob reine Lösungsmittel oder nichtisorefraktive Gemische verwendet wurden, über den gesamten Messbereich durch

$$dn/dc = 1{,}674 \cdot 1{,}4838 - 1{,}674 \cdot n_1 \qquad (20)$$

wiedergeben (Abb. 1). Beim Polymethylmethacrylat sind die Streuungen um die Gerade schon stärker (Abb. 2), auch hier lassen sich jedoch die Daten noch mehr oder weniger gut durch eine Gerade mit

$$dn/dc = 0,859 \cdot 1,5071 - 0,859 \; n_1 \qquad (21)$$

erfassen. Beim Polystyrol erhält man dagegen schon sehr starke Streuungen, ohne dass deren molekulare Ursache erkennbar wäre (Abb. 3).

Tabelle 5 Brechungsindex-Inkremente dn/dc von Polystyrol und Brechungsindices n_1 der Lösungsmittel bei 25°C und 546 nm

System	n_1 [21, 23]	dn/dc ml/g
Toluol	1,497	0,108[28]
Butanon	1,377	0,214[27] 0,226[28]
Tetrachlorkohlenstoff	1,463	0,161[28]
Dekalin	1,483	0,118[28]
Cyclohexan	1,429	0,173[29]
Benzol/Methanol	1,462	0,145
Benzol/i-Propanol	1,452	0,159
Benzol/Cyclohexanol	1,474	0,108
Butanon/Methanol	1,374	0,214
Butanon/i-Propanol	1,376	0,211
Dioxan/Methanol	1,392	0,191
Cycohexan	1,417	0,171
Chlorbenzol/i-Propyläther	1,421	0,192
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	1,437	0,162
Tetrahydrofuran/Methanol	1,382	0,179
Dioxan	1,422	0,171[30]
1,2-Dichloräthylen	1,448	0,155[31]

Tabelle 6 Brechungsindex-Inkremente dn/dc von Polyvinylcyclohexan und Brechungsindices n_1 der Lösungsmittel bei 25°C und 546 nm

System	n_1 [21,23]	dn/dc ml/g
Tetrahydrofuran	1,405	0,131
Cyclohexan	1,424	0,101
n-Heptan/Butanon	1,382	0,167
n-Heptan/Dioxan	1,398	0,147
Cyclohexan/Butanon	1,403	0,138
Cyclohexan/Dioxan	1,418	0,103
Dekalin/Butanon	1,432	0,075
Dekalin/Dioxan	1,443	0,078
n-Hexan	1,385	0,170

Tabelle 7 Brechungsindex-Inkremente dn/dc von Polymethylmethacrylat und Brechungsindices der Lösungsmittel mit Literaturdaten (25°C, 546 nm)

System	n_1 [21,23]	dn/dc ml/g
Aceton	1,357	0,134[32]
Aceton	1,356	0,135
Butanon	1,377	0,111[32]
Nitroäthan	1,390	0,094[33]
Chloroform	1,444	0,063[34]
Tetrahydrofuran	1,404	0,087[34]
Dioxan	1,423	0,071[34]
Dioxan/Cyclohexan	1,418	0,074
Aceton/Aethanol	1,358	0,133
Butanon/i-Propanol	1,375	0,106
Butanon/i-Propyläther	1,374	0,109
Butanon/Cyclohexan	1,392	0,099
Butanon/n-Hexan	1,376	0,114

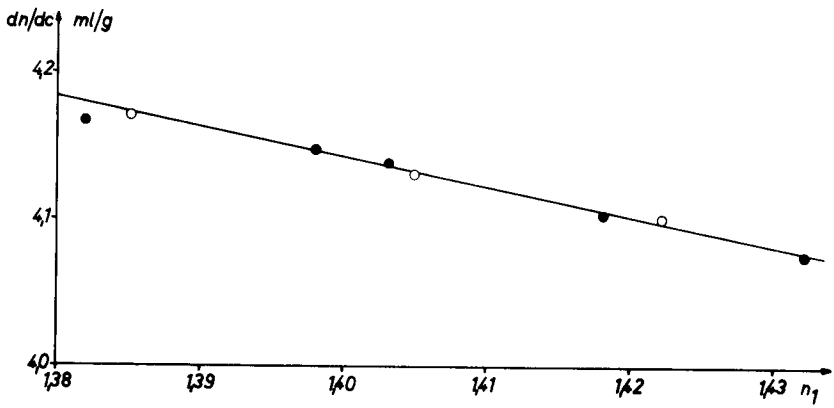

Abb. 1 Abhängigkeit der Brechungsindex-Inkremente dn/dc des Polyvinylcyclohexans vom Brechungsindex n_1 des Lösungsmittels bei Theta-Gemischen (●) und reinen Lösungsmitteln (o).

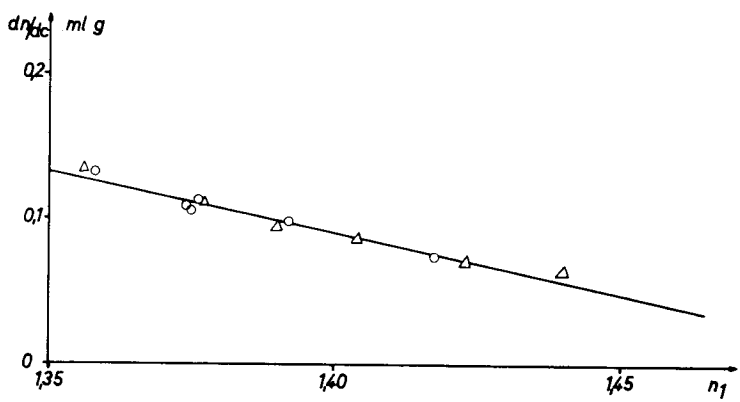

Abb. 2 Abhängigkeit der Brechungsindex-Inkremente dn/dc von Polymethylmethacrylat vom Brechungsindex n_1 des Lösungsmittels bei Theta-Gemischen (●) und reinen Lösungsmitteln (△) nach eigenen (●) und fremden (△) Messungen.

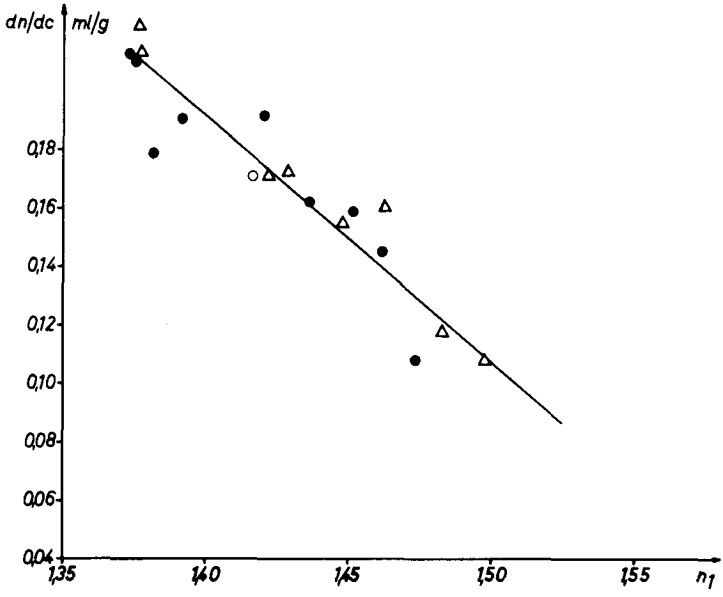

Abb. 3 Abhängigkeit der Brechungsindex-Inkremente dn/dn von Polystyrol vom Brechungsindex n_1 des Lösungsmittels bei Theta-Gemischen (●) und reinen Lösungsmittel (o, △) nach eigenen (●, o) und nach fremden (△) Messungen.

Für einige Lösungsmittel/Fällungsmittel - Systeme beim Polymethylmethacrylat wurde das Brechungsindex - Inkrement (dn/dc_F) des Fällungsmittels gegenüber dem Lösungsmittel in der Umgebung der θ - Zusammensetzung des Mischlösers bestimmt, indem die Brechungsindices bei verschiedenen Gemischzusammensetzungen gemessen wurden. Die Werte sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tabelle 8 Brechungsindex-Inkremente dn/dc_F des Fällungsmittels im Lösungsmittel in der Umgebung des θ - Punktes von Polymethylmethacrylat bei 25°C und 546 nm

System	dn/dc_F
Butanon/i-Propanol	$-0,16 \cdot 10^{-2}$
Butanon/n-Hexan	$-0,45 \cdot 10^{-2}$
Butanon/Cyclohexan	$+4,3 \cdot 10^{-2}$
Dioxan/Cyclohexan	$+0,005 \cdot 10^{-2}$
Aceton/Aethanol	$+0,16 \cdot 10^{-2}$

3 ERGEBNISSE

3.1 Polystyrol

3.1.1 Streulichtmessungen

Streulichtmessungen liefern bei binären Lösungen das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $\overline{M}_w$, den zweiten Virialkoeffizienten $(A_2)_{LS}$ und eventuell höhere Virialkoeffizienten sowie das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle \overline{r} \rangle_z$. Bei den in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Messungen an Mischlösern beeinflussen bei nicht-isorefraktiven Komponenten Vorzugssolvatation und Unterschiede der Brechungsinkremente die Messergebnisse. Es werden für Gewichtsmittel und Virialkoeffizienten zu hohe oder zu tiefe Werte erhalten. Der Effekt der nicht-isorefraktiven Zusammensetzung hat aber keinen Einfluss auf die Dimensionen.

Die Messergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt. Wie aus Abb. 4 und 5 hervorgeht, wurde bei allen untersuchten Systemen der 2. Virialkoeffizient gleich null gefunden. Bei einigen Systemen trat dagegen ein nicht unbeträchtlicher 3. Virialkoeffizient auf, wie aus Abb. 5 eindeutig hervorgeht, bei der die Werte (Kc/R_ϑ) gegen das Quadrat der Konzentration aufgetragen wurden. Die Methode der Fällungspunkt - Titration liefert also wie erwartet θ - Mischungen.

Die scheinbaren Molekulargewichte $(\overline{M}_w)_{app}$, die aus der Extrapolation von (Kc/R_ϑ) auf Konzentration und Winkel null erhalten wurden, sind erwartungsgemäss teils gleich dem wirklichen Molekulargewicht ($\overline{M}_w$ = 335 000), teils aber beträchtlich höher. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex - Inkrement des Polymeren in der θ - Mischung (dn/dc) und dem scheinbaren Molekulargewicht $(\overline{M}_w)_{app}$, was auf den wechselnden Einfluss der Vorzugssolvatation hinweist.

Die Trägheitsradien $\langle \overline{r} \rangle_z$ von 9 θ - Gemischen liegen zwischen 255 und 302 Å, während der Radius im Gemisch Benzol/Cyclohexanol nur 220 Å beträgt. Wie jedoch die Viskositätsmessungen zeigen werden, sind die Trägheitsradien viel zu fehlerbehaftet (ca. 25%), um Lösungsmitteleffekte auf den θ - Zustand erkennen zu lassen.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen, wurde das System Benzol/Cyclohexanol von zwei verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Konzentrationsbereichen gemessen. Die dabei gefundenen Molekulargewichte und Radien stimmen gut überein, so dass die Werte als signifikant anzusehen sind (vgl. Tab. 9).

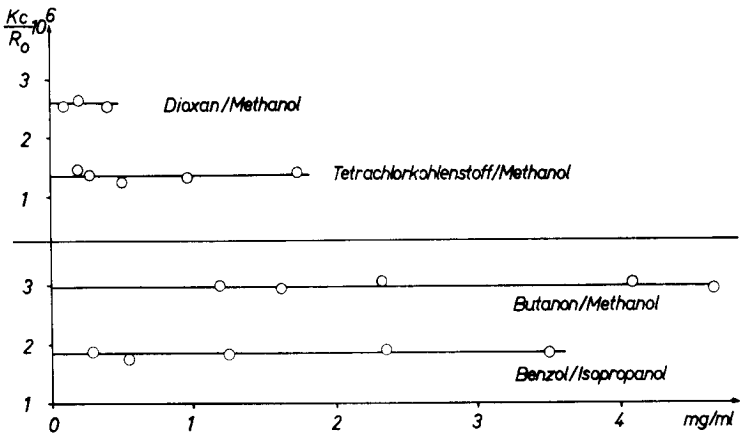

Abb. 4 Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Streulichtintensitäten für den Winkel 0° bei verschiedenen θ-Systemen für Polystyrol.

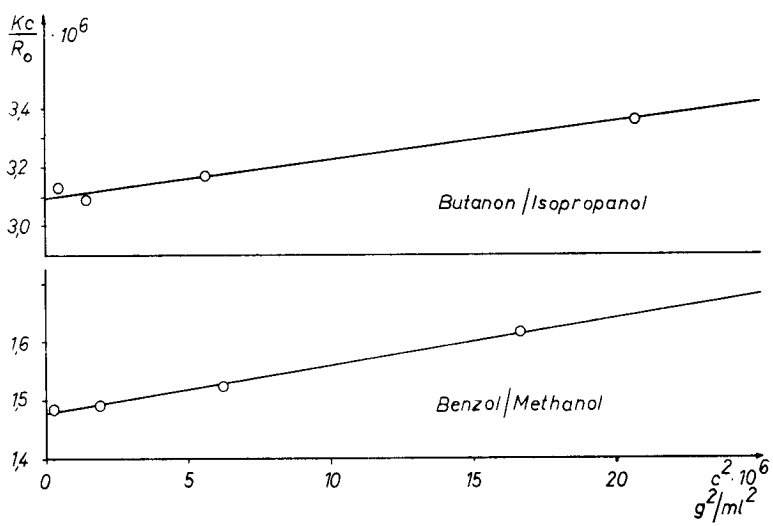

Abb. 5 Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Streulichtintensitäten für den Winkel 0° bei den Systemen Butanon/i-Propanol und Benzol/Methanol. Nachweis des 3. Virialkoeffizienten.

Tabelle 9 Ergebnisse der Lichtstreuungs-Messungen an Polystyrol in Θ-Gemischen bei 25°C

Θ-Gemisch L/F	n_Θ	dn/dc_2	$(M_w)_{app}$	Virialkoeffizienten A_2	Virialkoeffizienten A_2	$(\overline{r_z^2})^{0,5}$ Å
Benzol/Methanol	1,4620	0,145	678 000 ± 4 000	0	$2,75 \cdot 10^{-3}$	293
Benzol/i-Propanol	1,4520	0,159	535 000 ± 8 000	0	0	281
Benzol/Cyclohexanol	1,4742	0,108	345 000 ± 10 000	0	$1500 \cdot 10^{-3}$	220
	1,4748	0,108	355 000 ± 10 100	0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	215
Butanon/Methanol	1,3735	0,214	334 000 ± 3 000	0	0	267
Butanon/i-Propanol	1,3755	0,211	324 000 ± 3 000	0	$21 \cdot 10^{-3}$	302
Dioxan/Methanol	1,3920	0,191	370 000 ± 16 000	0	0	250
Cyclohexan 35°C	1,4173	0,171	353 000 ± 5 500	0	0	282
Chlorbenzol/ i-Propyläther	1,4214	0,192	332 000 ± 5 000	0	$53 \cdot 10^{-3}$	290
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	1,4365	0,162	732 000 ± 25 000	0	0	267
Tetrahydrofuran/ Methanol	1,3820	0,179	5000000 ± 9 000	0	$-28 \cdot 10^{-3}$	255

3.1.2 Viskositätsmessungen

Zur Kontrolle, ob die Staudinger - Indices $[\eta]_\theta$ im Theta - Zustand wirklich unabhängig von der chemischen Natur der Lösungskomponenten sind, wurden die Staudinger - Indices des Polystyrols L 9 in einer Reihe der durch Fällungspunkt - Titration (vgl. Tab. 3) ermittelten Theta - Gemische bestimmt. Die Viskositätsdaten wurden dabei nach drei in der Literatur vorgeschlagenen Gleichungen ausgewertet, wobei bei Gl. (23) bis zum quadratischen Term in c gerechnet wurde:

Schulz-Blaschke[35)]

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o c} = [\eta] + k\,[\eta]\,\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} + \ldots \qquad (22)$$

Huggins [36]

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o \cdot c} = [\eta] + k\,[\eta]^2 \cdot c + \ldots \qquad (23)$$

Kraemer [37]

$$\frac{\ln(\eta/\eta_o)}{c} = [\eta] + (k - 0,5)\,[\eta]^2\, c + \ldots \qquad (24)$$

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 10 zusammengestellt. Erstaunlicherweise ergab sich entgegen den Annahmen der Literatur, dass die Auswertemethode die Werte für $[\eta]$ und k stark beeinflusst. Durch diese Beobachtung veranlasst, wurde das Problem in weiteren Arbeiten unseres Laboratoriums näher studiert. Dabei stellte sich heraus, dass Gl. (24) eine Näherung der Gl. (23) [38] und Gl. (23) wiederum eine Näherung der Gl. (22) darstellt [39], was vor allem beim Arbeiten mit Theta - Lösungen zu schwerwiegenden Fehlern führen kann. Für alle folgenden Auswertungen wurde daher nur mit Gl. (22) gerechnet.

Die in den Spalten 3 und 6 der Tab. 10 zusammengestellten $[\eta]$ - und k-Werte zeigen nun, dass das Theta - Verhalten stark vom Lösungsmittel abhängen kann. Die $[\eta]_\theta$ -Werte schwanken zwischen 39,1 ml/g (Benzol/Cyclohexanol) und 68,0 (Benzol/Methanol) und die k-Werte entsprechend zwischen 0,6 (Cyclohexan) und 0,185 (Tetrahydrofuran/Methanol).

Die Staudinger - Indices sind also beim Theta - Punkt nicht lösungsmittelunabhängig. Es treten vielmehr sehr verschiedene Theta - Zustände auf, die alle durch ein $(A_2)_{LS} = 0$ ausgezeichnet sind (vgl. Abb. 4 und 5). Auch die Neigungskoeffizienten k weisen nicht den von der Theorie [40] für den Theta - Punkt geforderten Wert von 0,5 auf, sondern sind teils kleiner, teils grösser.

Die k-Werte variieren aber gesetzmässig mit den Staudinger - Indices wie Abb. 6 zeigt, in der auch noch Werte für fünf reine Lösungsmittel (Tab. 11) aufgenommen wurden. k-Werte und Staudinger - Indices werden also offenbar durch den gleichen Effekt beeinflusst. Für den Neigungskoeffizienten von k = 0,5 erhält man ein $[\eta]_\theta$ = 46 ml/g, was gut mit dem Wert im reinen Theta - Lösungsmittel Cyclohexan bei 35°C (44 ± 1,8 ml/g) übereinstimmt.

Tabelle 10 Viskositätsparameter von Polystyrol in θ - Gemischen bei 25°C

System	$[\eta]_\theta$ ml/g			k		
	Gl. (23)	Gl. (22)	Gl. (24)	Gl. (23)	Gl. (22)	Gl. (24)
Benzol/Methanol	63,0±3,3	68,0±0,90	70 ±1,4	0,842	0,26 ±0,031	0,398
Benzol/i-Propanol	58 ±2,7	58,9±0,65	56,6 ±0,94	0,286	0,32 ±0,016	0,438
Benzol/Cyclohexanol	32,5±0,67	39,1±0,34	39,1 ±0,71	+2,003	0,58 ±0,023	0,615
Benzol/n-Hexan	46,8±0,94	48,5±0,85	47 ±1,1	-1,647	0,43 ±0,023	0,560
Butanon/Methanol	49,3±0,71	49,5±0,75	47 ±1,0	-0,493	0,37 ±0,019	0,501
Butanon/i-Propanol	53,5±0,41	55,4±0,32	54,1 ±0,32	0,597	0,39 ±0,015	0,462
Dioxan/Methanol	55,3±0,42	53,7±0,58	53,7 ±0,59	0,117	0,39 ±0,098	0,460
Chloroform/Methanol	55,2±0,47	56,9±0,18	55,1 ±0,25	-0,341	0,335±0,0098	0,451
Cyclohexan (35°C)	47,4±0,13	44 ±1,8	48,4 ±0,19	0,011	0,6 ±0,13	0,521
Chlorbenzol/i-Propyläther	-	55,9±0,12	53,9 ±0,11	-	0,34 ±0,010	0,455
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	-	63,7±0,82	58,98±0,032	-	0,24 ±0,018	0,423
Tetrahydrofuran/Methanol	-	62,1±0,47	59,8 ±0,36	-	0,185±0,0088	0,301

Tabelle 11 Viskositätsparameter von Polystyrol in reinen Lösungsmitteln bei 25°C nach Gleichung (22) ausgewertet

System	$[\eta]$ ml/g	k
Benzol	114,1 ± 0,15	0,19 ± 0,051
Chlorbenzol	106,8 ± 0,59	0,207 ± 0,0081
Tetrachlorkohlenstoff	100,4 ± 0,71	0,23 ± 0,016
Dioxan	98,4 ± 0,28	0,218 ± 0,0049
Butanon	67,2 ± 0,23	0,24 ± 0,011

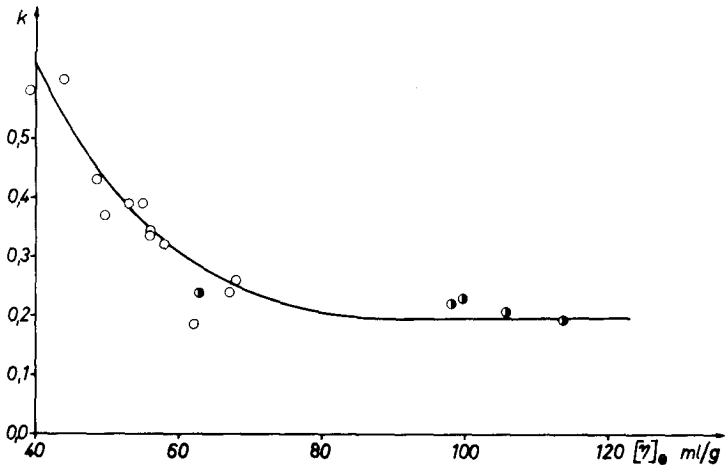

Abb. 6 Abhängigkeit der Huggins-Konstanten k vom Staudinger-Index [η] für Polystyrol in verschiedenen θ-Systemen (o) und reinen Lösungsmitteln (o).

3.1.3 Die universelle Konstante Φ_0

Der Trägheitsradius und der Staudingerindex für den θ - Zustand sind durch Gl. (25)

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 (\langle r \rangle)^3 / \overline{M}_v \qquad (25)$$

über die universelle Konstante Φ_0 und das Molekulargewicht $\overline{M}_v$ miteinander verbunden. Die Grössen $\overline{M}$ und r müssen in den selben Mittelwerten angegeben werden, nämlich, da der Staudingerindex durch Viskositätsmessungen erhalten wurde, im Viskositätsmittel. Das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes wurde über Gleichung (7) erhalten. Die aus den Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Trägheitsradien sind immer z-Mittel $\langle r \rangle_z$. Das Viskositätsmittel des Trägheitsradius berechnet man für den θ - Zustand mit a = 0,5 über folgende Gleichungen:

$$\frac{\langle r\rangle_n^2}{\lambda} = \frac{\langle r\rangle_w^2}{\lambda + 1} = \frac{\langle r\rangle_z^2}{\lambda + 2} \tag{26}$$

$$\frac{\langle r\rangle_v^2}{\langle r\rangle_n^2} = \frac{1 - a}{2} + \frac{1 + a}{2} \frac{\langle r\rangle_w^2}{\langle r\rangle_n^2} \tag{27}$$

In Gleichung (26) bedeutet λ eine Konstante, die über Gleichung (28) errechnet werden kann:

$$\frac{M_n}{\lambda} = \frac{M_w}{\lambda + 1} = \frac{M_z}{\lambda + 2} \tag{28}$$

Für die Konstante ϕ_o geben verschiedene hydrodynamische Theorien zum Teil sehr unterschiedliche Werte:

Theorie nach Debye und Bueche [41]	$13,57 \cdot 10^{24}$
Theorie nach Kirkwood und Riseman [42]	$4,17 \cdot 10^{24}$
Theorie nach Peterlin [43]	$3,91 \cdot 10^{24}$
Theorie nach Kuhn und Kuhn [44]	$3,80 \cdot 10^{24}$
Theorie (semiempirisch) nach Fox und Flory [45]	$3,1 \cdot 10^{24}$

Die für die θ - Systeme von Polystyrol errechneten Werte der Konstanten ϕ_o sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Der erhaltene Mittelwert von $(2,0 \pm 0,20) \cdot 10^{24}$ liegt eindeutig unterhalb der theoretischen Werte.

Auch die in der Literatur angegebenen experimentellen ϕ_o-Werte schwanken erheblich. Chinai et al. [46] fanden für verschiedene Polystyrole Werte zwischen 7,8 und $2,7 \cdot 10^{24}$ durch Streulichtmessungen, während Meyerhoff [47] durch Sedimentations- und Diffusionsmessungen einen Wert von $4,17 \cdot 10^{24}$ erhielt. In erster Näherung scheinen die Staudingerindices mit der 3. Potenz der Trägheitsradien zuzunehmen (Abb. 7), doch verhindert die grosse Fehlerbreite der Radien eine genaue Festlegung des Kurvenzuges. Die Abweichungen der einzelnen Dimensionen von der "mittleren" Kurve scheinen durch die verschiedene chemische Natur der Lösungsmittel/Fällungsmittel - Gemische bedingt zu sein.

Tabelle 12 Berechnung der Φ_0-Werte beim Polystyrol aus Trägheitsradien $\langle r \rangle_V$, Staudinger-Indices $[\eta]_\theta$ und Viskositätsmittel des Molekulargewichtes $M_V = 308\,000$

System	$\langle r \rangle_z$ Å	$\langle r \rangle_n$ Å	$\langle r \rangle_V$ Å	$[\eta]_\theta$ ml/g	$\Phi_0 \cdot 10^{-24}$
Benzol/Methanol	293	167	222	68,0	1,91
Benzol/i-Propanol	281	160	213	58,9	1,87
Benzol/Cyclohexanol	220	125	166	39,1	2,62
Butanon/Methanol	267	152	202	49,5	1,84
Butanon/i-Propanol	302	172	229	55,4	1,43
Dioxan/Methanol	250	143	190	53,7	2,41
Cyclohexan	282	160	213	44	1,41
Chlorbenzol/i-Propyläther	290	165	219	55,9	1,64
Tetrachlorkohlenstoff/ Methanol	267	152	202	63,7	2,38
Tetrahydrofuran/Methanol	255	145	193	63,1	2,66
					$2,0 \pm 0,20$

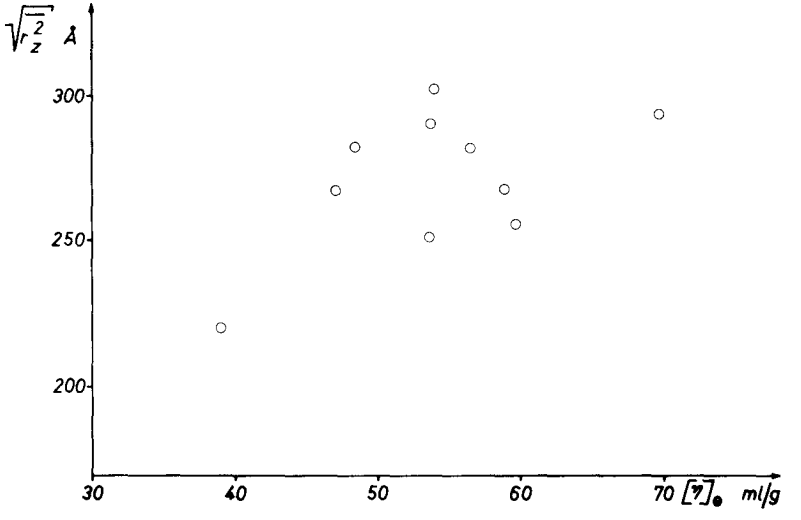

Abb. 7 Beziehung zwischen dem Trägheitsradius $\langle r \rangle_z$ und dem Staudinger-Index $[\eta]_\theta$ im θ-Zustand.

3.1.4 Lösungsmitteleinfluss auf den θ - Zustand von Polystyrol

Es existiert also entgegen der bisherigen Auffassung eine lückenlose Reihe von θ - Zuständen für das Polystyrol. Eine direkte Abhängigkeit von der chemischen Natur der verwendeten Lösungsmittel und Fällungsmittel kann nicht festgestellt werden. Es ist wahrscheinlich, dass die verschiedenen Dimensionen des Polymer im θ - Zustand durch die verschieden grosse Solvathülle bei den verschiedenen Gemischen verursacht wird. Es ist aber äusserst schwierig, die verschiedenen Wechselwirkungen, die die Grösse der Solvathülle bedingen, sauber zu trennen, denn es handelt sich um eine Ueberlagerung der Eigenassoziationen des Lösungsmittels und des Fällungsmittels mit den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Fällungsmittel, Lösungsmittel und Polymer und Fällungsmittel und Polymer. Alle diese Effekte treten gesamthaft im Unterschied zwischen dem Staudingerindex für das Lösungsmittel und dem Staudingerindex des Lösungsmittel/Fällungsmittel - Gemisches auf. Trägt man die Staudinger - Indices einer Reihe reiner, chemisch ähnlicher Lösungsmittel gegen diese Differenz auf, wobei jeweils das Fällungsmittel konstant bleibt, so kann man aus den $[\eta]_\theta$ -Werten die $[\eta]_0$ -Werte ermitteln (Abb. 8). Bei den untersuchten Systemen erhalten wir zwei Geraden, die sich auf der Y-Achse in einem Punkte schneiden, nämlich bei 45,6 ml/g. Dieser Wert entspricht somit dem Staudingerindex für die ungestörten Dimensionen und weicht nur unwesentlich vom Wert in Cyclohexan bei 35°C (46 ml/g) ab.

Nach der obigen Methode können also die Lösungsmitteleffekte aus dem Verhalten des Polymeren in reiner Lösung und im θ - Gemisch extrapoliert werden. Es stellt sich nun die Frage, ob dieser Effekt auch durch Eigenschaften des Lösungsmittelgemisches selbst erfasst werden kann. Dazu können zwei Grössen verwendet werden, die Molkohäsionsenergiedichte δ und die Dielektrizitätskonstante ε .

Die Molkohäsionsenergiedichte ist ein Mass für die zwischenmolekularen Kräfte. Zwischen dem reinen Lösungsmittel und dem Lösungs/Fällungsmittel - Gemisch besteht ein Unterschied zwischen den zwischenmolekularen Kräften, die für die Solvatation des Polymeren zur Verfügung stehen. Daher konnte beim Polyisobutylen eine Beziehung zwischen den Staudingerindices der θ - Gemische und der Molkohäsionsenergiedifferenz zwischen reinem Lösungsmittel und Lösungsmittelgemisch gefunden werden [49]. Beim Polystyrol sind nun aber die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel einerseits und Polymer und Fällungsmittel andererseits nicht zu vernachlässigen, sodass keine Beziehung zwischen Mokohäsionsenergiedichte und Staudingerindex zu erwarten ist, was sich auch experimentell bestätigte (Tab. 13).

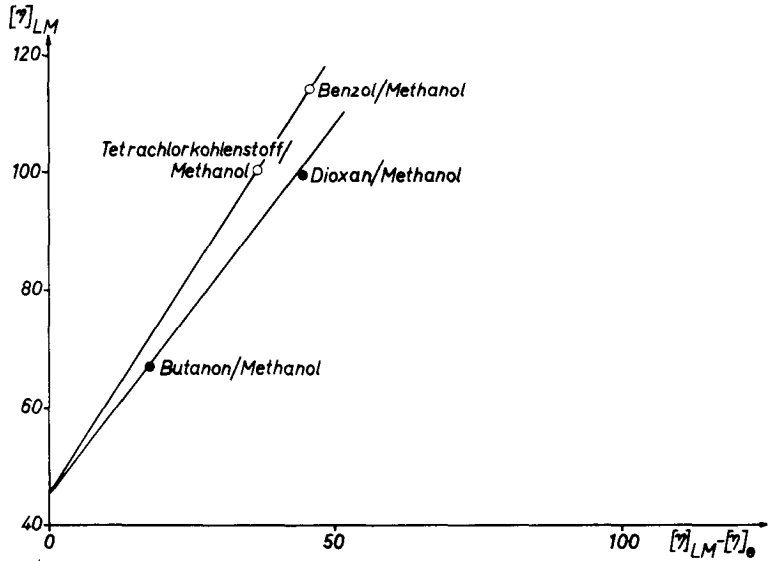

Abb. 8 Beziehung zwischen dem Staudinger-Index $[\eta]_{LM}$ des reinen Lösungsmittels und der Differenz zwischen $[\eta]_{LM}$ und $[\eta]_{\theta}$ für Polystyrol mit Methanol als Fällungsmittel und apolaren (o) und polaren (•) Lösungsmitteln.

Die Dielektrizitätskonstante ε ist ebenfalls ein Mass für die zur Solvatation oder Eigenassoziation zur Verfügung stehenden Kräfte, die auf der Polarität oder Polarisierbarkeit des Moleküls beruhen. Trägt man die Staudinger - Indices $[\eta]_{\theta}$ als Funktion der Differenz zwischen den als arithmetisches Mittel berechneten Konstanten des Gemisches und den direkt gemessenen auf, so erkennt man Lösungsmittelgruppen, die den Bereich der Staudingerindices abgrenzen, der durch die Lösungsmitteleffekte hervorgerufen wird (vgl. Tab. 10). Auch anhand dieser Resultate kann nur gesagt werden, dass es bis jetzt unmöglich erscheint, vom Lösungsgemisch her Aussagen über den θ-Zustand zu machen, da die konkurrenzierenden Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel und Fällungsmittel/Polymer bis jetzt nicht durch einfache Parameter erfasst werden können.

Bei dieser Vielfalt von θ - Zuständen stellt sich nun die Frage, wie der ungestörte Knäuelzustand und somit der Staudingerindex des ungestörten Knäuels erfasst werden kann, damit Vergleiche von Polymeren verschiedener Konstitution durchgeführt werden können. Ein ausgezeichneter Zustand ist sicher, wenn sich das Polymer in einem binären System befindet, dessen Lösungsmittel keine Neigung zur Eigenassozia-

Tabelle 13 Einfluss der gemessenen (ε_{gem}) und berechneten (ε_{ber}) Dielektrizitätskonstanten auf den Staudinger-Index im Theta-Zustand

System	$[\eta]_\theta$	$\varepsilon_{ber} - \varepsilon_{gem}$	$\delta_{ber} - \delta_{gem}$	$\varepsilon_{LM} - \varepsilon_{gem}$	$\delta_{LM} - \delta_{gem}$
Benzol/Methanol	68	7	1	4,7	1
Benzol/i-Propanol	59	-	1	5,3	-0,19
Benzol/Cyclohexanol	39,1	1,8	2,64	5,7	-1,4
Butanon/Methanol	49,5	2,16	1,0	1,2	0,2
Butanon/i-Propanol	55,4	1,18	1,0	-1,0	-0,8
Dioxan/Methanol	53,7	10,12	1,35	5,0	0,89
Chlorform/Methanol	56,9	-	0,87	11,0	2
CCl_4/Methanol	63,7	-	-	10	-2

tion hat und dessen θ - Temperatur nicht zu weit von 25°C entfernt ist. Für Polystyrol sind diese Bedingungen für Cyclohexan bei 35°C weitgehend erreicht. Bei einem $[\eta]_\theta$ von 44 ml/g erhalten wir mit dem Viskositätsmittel des Molekulargewichtes über Gleichung (7) ein $K_\theta = 7,93 \cdot 10^{-2}$ ml/g. Durch Extrapolation der Lösungsmitteleffekte (vgl. Abb. 8) erhält man ein $[\eta]_o = 45,6$ ml/g, was ein $K_o = 8,22 \cdot 10^{-2}$ in schöner Uebereinstimmung mit Cyclohexan ergibt. Aus der Abhängigkeit des Neigungskoeffizienten k vom Staudingerindex $[\eta]_\theta$ lässt sich für k = 0,5 ein $K_o = 8,29 \cdot 10^{-2}$ errechnen. Es ist aus der Uebereinstimmung der Werte anzunehmen, dass es sich um den ungestörten Zustand von Polystyrol handelt, da sich die Werte ebenfalls mehr oder weniger mit den Werten aus der Literatur decken. Ein genauer Vergleich ist leider nicht möglich, da der Staudingerindex nicht überall nach der gleichen Viskositäts - Gleichung ermittelt wurde. In der Literatur findet man zwei Gruppen von K_θ-Werten. Krigbaum und Flory [50] fanden $8,2 \cdot 10^{-2}$ und in guter Uebereinstimmung damit ferner Homma et al. [51] $8,0 \cdot 10^{-2}$ und McIntyre et al. [52] $8,18 \cdot 10^{-2}$ bzw. $8,06 \cdot 10^{-2}$. Dagegen fanden Cantow [53] durch Sedimentations- und Diffusionsmessungen $7,0 \cdot 10^{-2}$ und Chinai et al. [46] $7,3 \cdot 10^{-2}$ ml/g.

Stockmayer und Fixman [54] haben nun eine Gleichung vorgeschlagen nach der K_θ aus Messungen an reinen Lösungsmitteln bestimmt werden kann:

$$\frac{[\eta]}{\overline{M}_v^{0,5}} = K_\theta + \beta \cdot \overline{M}_v^{0,5} \qquad (29)$$

Tab. 14 gibt die aus der Literatur berechneten Werte wieder. Auch hier gibt es somit zwei Gruppen von K_θ-Werten mit K_θ 0,073 und K_θ = 0,0820 ml/g. Mögliche Gründe werden im Abschnitt 4 diskutiert.

Tabelle 14 K_θ-Werte des Polymers nach Messungen aus der Literatur in reinen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Temp. °C	Molgew. Mittel	$K_\theta \cdot 10^2$ ml/g	Lit.
Butanon/i-Propanol (6/1)	23	$\overline{M}_w$	7,30	46
Cyclohexan	30	$\overline{M}_v$	8,20	50
Benzol	25	$\overline{M}_v$	8,15	50
Toluol	25	$\overline{M}_w$	8,25	46

3.2 Polyvinylcyclohexan

3.2.1 Streulichtmessungen

Es wurde durch Lichtstreuungsmessungen auch hier kontrolliert, ob die verwendeten Mischlöser wirklich θ - Gemische sind, d.h. ob der 2. Virialkoeffizient verschwindet. In allen kontrollierten Fällen traf dies zu, womit gezeigt ist, dass die Fällungspunkt - Methode auch für Polyvinylcyclohexan θ-Gemische liefert (Abb. 9). In Tab. 15 sind die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an Polyvinylcyclohexan zusammengestellt. Tetrahydrofuran ist bei 25°C ein θ - Lösungsmittel, da der 2. Virialkoeffizient $(A_2)_{LS} = 0$ gefunden wurde. Die scheinbaren Gewichtsmittel der Molekulargewichte $(\overline{M}_w)_{app}$ erhalten durch die Vorzugssolvatation zum Teil beträchtliche Abweichungen vom wirklichen Gewichtsmittel $\overline{M}_w$.

Die Winkelabhängigkeit war in allen gemessenen Fällen null, der Trägheitsradius $\langle r \rangle_z$ des Moleküls konnte daher nicht berechnet werden.

Tabelle 15 Ergebnisse der Streulichtmessungen an Polyvinylcyclohexan

System	φ_{crit}	$(\overline{M}_w)_{app}$	$(A_2)_{LS}$ Atm. $ml^2 . g^{-2}$	dn/dc ml/g
Tetrahydrofuran		61 300 ± 890	0,027 ± 0,15	0,1309
Cyclohexan/Butanon	0,354	87 000 ± 530	0,849 ± 1,309	0,1382
Dekalin/Butanon	0,403	235 300 ± 560	0,11 ± 0,24	0,0750
n-Heptan/Butanon	0,174	61 000 ± 380	0,16 ± 0,31	0,1670
Cyclohexan/Dioxan	0,499	90 100 ± 810	0,23 ± 0,64	0,1025
Dekalin/Dioxan	0,494	125 200 ± 980	0,005 ± 0,175	0,0778
n-Heptan/Dioxan	0,432	56 000 ± 1 200	0,063 ± 0,68	0,1467
Cyclohexan	-	62 500 ± 750	9,9 ± 0,97	0,1013

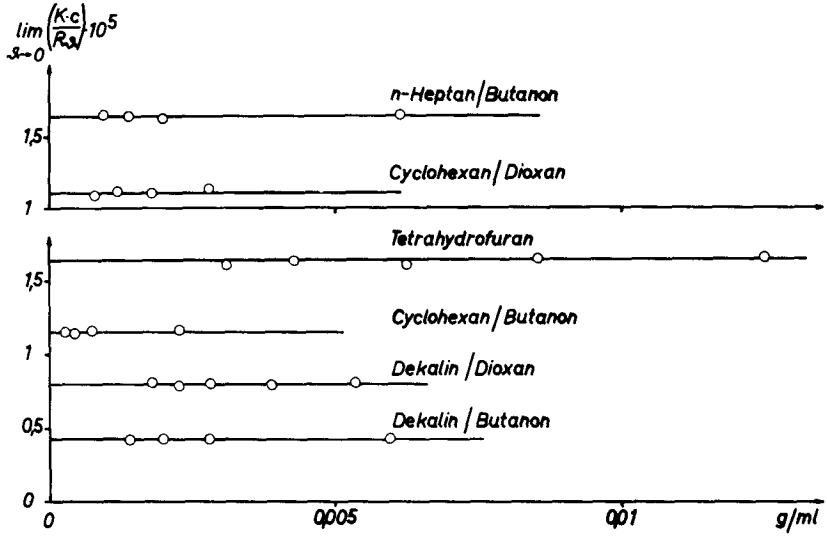

Abb. 9 Abhängigkeit der reduzierten Streulichtintensitäten für den Winkel 0° der verschiedenen θ-Systeme für Polycyclohexan von der Konzentration.

Tabelle 16 Staudinger-Indices $[\eta]$ und Neigungs-Konstanten k von Polyvinylcyclohexan in reinen und Theta-Lösungsmittel bei 25°C

Lösungsmittel	reines Lösungsmittel		Fällungsmittel: Butanon			Fällungsmittel: Dioxan		
	$[\eta]_{LM}$ ml/g	k	φ_{crit}	$[\eta]_{\theta}$ ml/g	k	φ_{crit}	$[\eta]_{\theta}$ ml/g	k
Dekalin	35,10±0,093	0,242±0,0050	0,403	21,1 ±0,12	0,59 ±0,013	0,494	22,35±0,014	0,404±0,0060
Cyclohexan	34,82±0,099	0,270±0,0057	0,354	21,6 ±0,13	0,60 ±0,015	0,499	21,6 ±0,11	0,55 ±0,013
Tetrachlorkohlenstoff	34,31±0,099	0,310±0,0045	0,316	20,76 ±0,084	0,63 ±0,013	0,415	21,40±0,021	0,390±0,0028
Chloroform	27,8 ±0,74	0,37 ±0,014	0,211	18,77 ±0,070	0,56 ±0,017	0,237	17,01±0,078	0,80 ±0,016
trans-Dichloräthylen	26,83±0,064	0,362±0,0048	0,217	18,73 ±0,022	0,568±0,0038	0,254	18,31±0,055	0,587±0,0088
Chlorbenzol	23,88±0,056	0,359±0,0083	0,163	17,2 ±0,13	0,74 ±0,016	-	-	-
Toluol	23,53±0,067	0,442±0,0072	0,157	18,43 ±0,017	0,548±0,0098	0,221	18,17±0,011	0,528±0,0059
n-Hexan	23,18±0,061	0,330±0,0011	0,198	19,51 ±0,013	0,64 ±0,011	-	-	-
Benzol	22,56±0,043	0,452±0,0046	0,128	17,9 ±0,13	0,63 ±0,038	-	-	-
cis-Dichloräthylen	20,14±0,013	0,647±0,0057	0,081	18,19 ±0,038	0,583±0,0080	0,078	18,64±0,074	0,46 ±0,014
n-Heptan	19,53±0,077	0,52 ±0,012	0,174	19,577±0,0021	0,342±0,0010	-	-	-
Tetrahydrofuran	18,95±0,045	0,385±0,0015	-	-	-	-	-	-

3.2.2 Viskositäten

Die Resultate der Viskositäts- und Fällungspunkt-Messungen sind für reine Lösungsmittel und für θ - Gemische in Tab. 16 aufgeführt. Auch beim Polyvinylcyclohexan treten somit verschiedene θ - Zustände auf, wobei die Staudingerindices von 17,0 bis 22,35 ml/g variieren.

Die Abhängigkeit der Neigungskoeffizienten von den Staudingerindices streut ziemlich stark.

3.2.3 Lösungsmitteleinfluss auf den θ - Zustand von Polyvinylcyclohexan

Polyvinylcyclohexan ist ein aliphatisches Polymer, bei dem keine Donator- oder Akzeptor - Gruppen vorhanden sind, die mit dem Lösungsmittel oder mit dem Fällungsmittel in Wechselwirkung treten können. Daher sind in diesem Falle die Lösungsmitteleinflüsse eindeutiger zu trennen als beim Polystyrol, bei dem der Benzolkern polarisierbar ist. Die verwendeten Lösungsmittel sind alle mehr oder weniger apolar und weisen eine kleine Eigenassoziation auf. Ebenfalls sind die beiden verwendeten Fällungsmittel Butanon und Dioxan Fällungsmittel mit kleinerer Assoziationsneigung als die Alkohole.

Die Bestimmung der ungestörten Dimensionen aus den Theta - Dimensionen wurde wieder über die Staudinger - Indices in einem $[\eta]_{LM} = f([\eta]_{LM} - [\eta]_{\theta})$ -Diagramm vorgenommen. In Abb. 10 wurden dazu die entsprechenden Werte für Butanon als Fällungsmittel und den apolaren Lösungsmitteln n-Heptan, n-Hexan, Cyclohexan, Dekalin und Tetrachlorkohlenstoff einerseits aufgetragen und für die mit Butanon Donator - Akzeptor - Komplexe bildenden Lösungsmittel cis-Dichloräthylen, trans-Dichloräthylen, Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol andererseits. In beiden Fällen wird eine lineare Abhängigkeit erhalten, wobei sich die $[\eta]_0$ zu 19,3 ± 0,36 ml/g für die apolaren Lösungsmittel und zu 17,8 ± 0,51 ml/g für die Donator/Akzeptor - Komplex-bildenden ergibt. Zur Kontrolle wurden auch Messungen mit den Lösungsmitteln der letzteren Gruppe und Dioxan als Fällungsmittel ausgeführt (Abb. 10). Auch hier wurde eine lineare Beziehung mit einem $[\eta]_0 = 19,0 \pm 0,35$ ml/g erhalten. Die bei den drei Systemen ermittelten Werte stimmen somit verhältnismässig gut überein, ihr Mittelwert von 18,7 ml/g sogar sehr gut mit dem beim reinen Theta - Lösungsmittel Tetrahydrofuran gefundenen Wert von 18,9 ml/g (vgl. Tab. 16). Mit dem Viskositätsmittel des Moleku-

largewichtes von $\overline{M}_v$ = 58 100 (vgl. Abschnitt 2.1.2.3) errechnet sich somit ein K_o = 0,0776 ml/g.

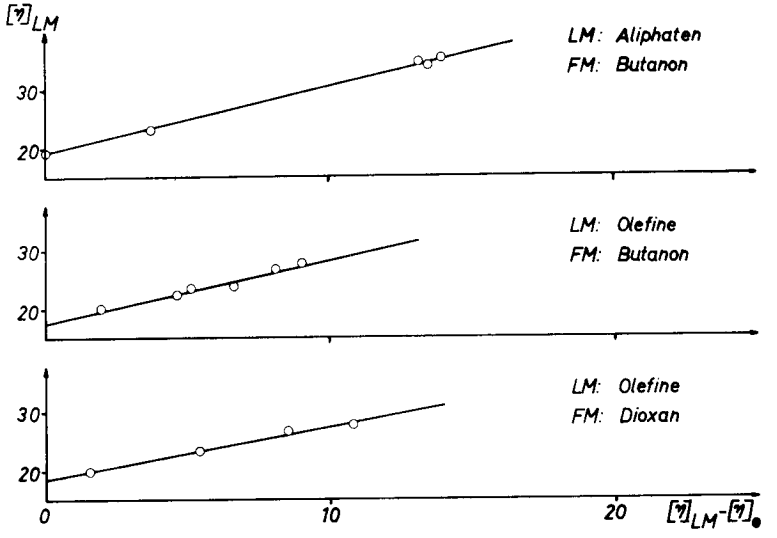

Abb. 10 Extrapolation des Lösungsmitteleinflusses für θ-Systeme für Polyvinylcyclohexan

3.3 Polymethylmethacrylat

3.3.1 Streulichtmessungen

Zur Kontrolle, ob die Fällungspunkt– Titrationen auch beim Polymethylmethacrylat Theta - Gemische ergaben, wurden einige Lichtstreuungsmessungen in diesen Gemischen durchgeführt. Die erhaltenen scheinbaren Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $(\overline{M}_w)_{app}$, Virialkoeffizienten $(A_2)_{LS}$ und Trägheitsradien $\langle r \rangle_z = (\overline{r^2})_z^{0,5}$ sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Tabelle 17 Lichtstreuungs-Messungen an Polymethylmethacrylaten in Theta-Gemischen

Lösungsmittel/ Fällungsmittel	φ_{crit}	$(M_w)_{app} 10^{-4}$	$(A_2)_{LS}$ Atm. $ml^2 . g^{-2}$	$\langle r \rangle_z$ Å
RH-A				
2-Butanon/i-Propanol	0,4690	5,2 ± 0,16	0,37 ± 0,85	-
2-Butanon/n-Hexan	0,2925	5,4 ± 0,41	0,64 ± 0,70	-
RH-C				
Dioxan/Cyclohexan	0,4660	500 ± 10	0,10 ± 0,20	824 ± 14
Butanon/i-Propanol	0,4690	480 ± 21	0,07 ± 0,15	828 ± 28
Butanon/Cyclohexan	0,4055	394 ± 2	0,08 ± 0,32	761 ± 142
Butanon/n-Hexan	0,2925	380 ± 12	0,35 ± 0,60	804 ± 132
Aceton/Aethanol	0,5225	580 ± 16	0,02 ± 0,29	806 ± 54

Da die in den Theta - Gemischen vorhandenen Komponenten nicht durchwegs isorefraktiv sind, ist wegen der Vorzugssolvatation ein Abweichen der so bestimmten scheinbaren Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $(M_w)_{app}$ vom wahren Wert $\overline{M}_w$ zu erwarten. Es zeigt sich nun, dass beim niedermolekularen Polymethylmethacrylat RH-A die in den θ - Gemischen erhaltenen Molekulargewichte $(\overline{M}_w)_{app}$ mit 52 000 ± 1 600 beim Butanon/Isopropanol und mit 54 000 ± 4 100 beim Butanon/n-Hexan sehr gut dem in Aceton gemessenen Gewichtsmittel $\overline{M}_w$ = 51 000 ± 4 300 entsprechen. Ein solches Verhalten kann bei diesen praktisch isorefraktiven Gemischen erwartet werden.

Beim hochmolekularen Polymethylmethacrylat RH-C weist das Gemisch Butanon/n-Hexan mit $(\overline{M}_w)_{app}$ = 3 800 000 ± 120 000 den gleichen Wert wie Aceton mit $\overline{M}_w$ = 3 670 000 ± 50 000 auf. Die anderen Gemische zeigen zum Teil wesentlich höhere Werte, was nur teilweise mit der Vorzugssolvatation erklärt werden kann.

Der 2. Virialkoeffizient wurde innerhalb der Fehlergrenzen in allen Fällen erwartungsgemäss als null gefunden. Die durch die Fällungspunkt - Titration gefundenen Gemische stellen also wirklich θ - Gemische dar. Der numerische Wert der 2. Virialkoeffizienten war allerdings immer leicht positiv, wenn auch innerhalb der Fehlergrenzen, was auf einen kleinen 3. Virialkoeffizienten hinweisen könnte, wie er bei einigen Systemen des Polystyrols gefunden wurde.

Die Trägheitsradien $\langle r \rangle_z$ sind bei allen Systemen innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Da die Trägheitsradien mit Fehlern bis zu 25 % behaftet sind, stellen sie ein zu ungenaues Mittel dar, um Lösungsmitteleinflüsse auf den θ - Zustand erkennen zu lassen.

3.3.2 Viskositätsmessungen

Die in den verschiedenen Theta - Lösungen erhaltenen Staudingerindices $[\eta]_\theta$ und Huggins - Konstanten k sind in Tab. 18 aufgeführt. Für jedes Polymer wurden je nach System wieder sehr unterschiedliche Werte erhalten. Für das Polymethylmethacrylat RH-A liegen die Staudingerindices bei 11 Systemen zwischen 11,46 ± 0,044 ml/g (Aceton/Aethanol) und 18,65 ± 0,032 ml/g (Tetrachlorkohlenstoff/Methanol), was einen Unterschied von ca. 60 % bedeutet. Beim Polymethylacrylat RH-C wurden fünf Systeme untersucht; auch hier traten sehr grosse Unterschiede auf. Die Messungen bestätigen also auch für Polymere mit polaren Gruppen, dass je nach θ - Gemisch sehr grosse Unterschiede in den $[\eta]_\theta$-Werten auftreten können.

Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Huggins - Konstante k vom Staudingerindex $[\eta]$ für beide Polymeren. Gegenüber den vorher untersuchten Polymeren erweisen sich die Hugginskonstanten als wesentlich höher. Sie liegen in der grossen Mehrzahl über 0,5. Nur bei drei Systemen, nämlich Benzol/Cyclohexan, Butanon/n-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff/Methanol wurden Werte unter 0,5 festgestellt. Noch deutlicher tritt dieser Befund beim hochmolekularen RH-C auf. Da sich auch die Neigungskoeffizienten k der reinen Lösungsmittel (Tab. 19) gut in die Kurve einfügen, muss es sich um ein Charakteristikum von Polymethylmethacrylat und nicht der Lösungsmittel/Fäl-

Tabelle 18 Viskositäts-Messungen an Polymethylmethacrylat in Theta-Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel/ Fällungsmittel	φ_{crit}	$[\eta]_\theta$ ml/g		k	
		RH-A	RH-C	RH-A	RH-C
Benzol/Cyclohexan	0,3236	17,08 ±0,075	-	0,47 ±0,016	-
Dioxan/Cyclohexan	0,4660	16,53 ±0,078	150,4 ±0,49	0,59 ±0,012	0,74 ±0,016
2-Butanon/i-Propanol	0,4690	13,51 ±0,062	117 ±4,5	0,72 ±0,020	1,2 ±0,24
2-Butanon/Cyclohexan	0,4055	13,56 ±0,021	116,7 ±0,89	0,742±0,0023	0,67 ±0,039
2-Butanon/n-Hexan	0,2925	16,33 ±0,022	134,30±0,094	0,462±0,0064	0,983±0,0063
Toluol/Hexan	0,1882	14,31 ±0,011	-	0,632±0,0061	-
Aceton/Methanol	0,2190	15,84 ±0,096	-	0,58 ±0,013	-
Aceton/Aethanol	0,5225	11,46 ±0,044	-	0,98 ±0,021	-
Tetrachlorkohlenstoff/Methanol	0,4665	18,65 ±0,032	-	0,445±0,0052	-
Tetrachlorkohlenstoff/n-Hexan	0,0064	15,5 ±0,52	-	0,694±0,0083	-
n-Butylchlorid (35°C)	-	14,032±0,0091	124,5 ±2,62	0,673±0,0029	0,91 ±0,067

lungsmittel - Systeme handeln. Die Neigungskoeffizienten sind allgemein für die hochmolekulare Probe niedriger, was übrigens zu erwarten ist. Dieser Befund dürfte auch ausschliessen, dass die Neigungskoeffizienten durch eine Gradientenabhängigkeit der Viskositätswerte beeinflusst werden.

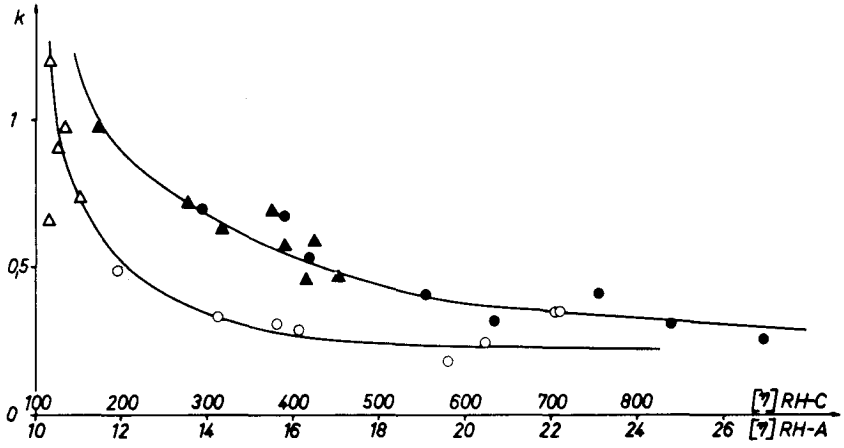

Abb. 11 Abhängigkeit der Huggins-Konstanten k vom Staudinger-Index [η] bei Polymethylmethacrylaten für reine Lösungsmittel (●) und Theta-Gemische (▲) für RH-A; (o) reine Lösungsmittel und (Δ) Theta-Gemische für RH-C.

Tabelle 19 Staudinger-Indices [η] und Neigungskoeffizienten k der Polymethylmethacrylat in reinen Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel	[η] ml/g		k	
	RH-A	RH-C	RH-A	RH-C
cis-1,2-Dichloräthylen	28,9 ±0,32	709,2 ±0,11	0,42 ±0,030	0,35 ±0,012
Benzol	24,79±0,054	-	0,31 ±0,062	-
trans-1,2-Dichloräthylen	23,1 ±0,14	626 ±3,6	0,41 ±0,017	0,25 ±0,010
Dioxan	26,91±0,033	581,0 ±3,6	0,261±0,0065	0,183±0,0078
Toluol	20,66±0,0012	403 ±1,0	0,318±0,0038	0,292±0,0033
Butanon	19,10±0,0015	381,0 ±0,20	0,405±0,0061	0,310±0,0021
Aceton	16,43±0,011	316,1 ±0,70	0,535±0,0047	0,338±0,0019
Tetrachlorkohlenstoff	15,84±0,010	-	0,68 ±0,016	-
n-Butylacetat	13,9 ±0,18	195 ±2,4	0,70 ±0,045	0,49 ±0,018

3.3.3 Molekulargewicht und Theta - Dimensionen

Die Messwerte gestatten zunächst eine Prüfung der eingangs aufgeworfenen Frage, ob ein Einfluss des Molekulargewichtes auf die auf Einheitsmasse reduzierten Theta - Dimensionen besteht. Aus den Staudingerindices $[\eta]_\theta$ und den Viskositätsmitteln der Molekulargewichte $\overline{M}_v$ wurde daher über Gleichung (4) mit a = 0,5

$$[\eta]_\theta = K_\theta \cdot \overline{M}_v^{0,5} \tag{30}$$

die Konstanten K_θ berechnet und in Tab. 20 zusammengestellt. Aus den Messungen an beiden Polymeren in je einem Gemisch wurden ferner die Quotienten $(K_\theta)_{RH-A}/(K_\theta)_{RH-C}$ berechnet. Nach Tab. 20 beträgt der Mittelwert über diese Quotienten 0,98 ± 0,033 und ist somit innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1. Ein Molekulargewichtseinfluss auf die reduzierten Theta - Dimensionen besteht demnach nicht. Der Befund ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass der Exponent a der modifizierten Staudinger'schen Viskositäts - Molekulargewichts - Beziehung 0,5 beträgt.

Tabelle 20 K_θ -Werte von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Theta-Systemen

Lösungsmittel/Fällungsmittel	Molenbruch des LM	$K_\theta 10^2$ (ml/g) RH-A	RH-C	$\frac{(K_\theta)_{RH-A}}{(K_\theta)_{RH-C}}$
Benzol/Cyclohexan	0,7165	8,0		
Dioxan/Cyclohexan	0,5924	7,70	8,28	0,930
2-Butanon/i-Propanol	0,4891	6,29	6,41	0,981
2-Butanol/Cyclohexan	0,6373	6,32	6,42	0,984
2-Butanon/n-Hexan	0,7782	7,61	7,39	1,030
Toluol/n-Hexan	0,8407	6,67	-	-
Aceton/Methanol	0,6642	7,38	-	-
Aceton/Aethanol	0,4211	5,34	-	-
Tetrachlorkohlenstoff/ Methanol	0,3242	8,69	-	-
Tetrachlorkohlenstoff/ n-Hexan	0,9952	7,21	-	-
n-Butylchlorid (35°C)	1	6,53	6,85	0,953
				0,98+0,033

3.3.4 Lösungsmitteleinfluss auf den θ - Zustand von Polymethylmethacrylat

Polymethylmethacrylat ist verglichen mit den oben untersuchten Polymeren Polystyrol und Polyvinylcyclohexan ein völlig verschiedenes Polymer, da die Wechselwirkungen zwischen Polymer/Lösungsmittel und Polymer/Fällungsmittel über die Estergruppen viel ausgeprägter sein werden. Dies zeigt sich zum Beispiel darin, dass trans-1,2-Dichloräthylen Polyvinylcyclohexan mit einem höheren Staudingerindex löst als cis-1,2-Dichloräthylen (Tab. 16), während Polymethylmethacrylat durch trans-1,2-Dichloräthylen ($[\eta]$ = 23,1 ml/g) schlechter gelöst wird als durch cis-1,2-Dichloräthylen ($[\eta]$ = 28,9 ml/g) (Tab. 19).

Für den Vergleich der Wirkung verschiedener θ - Systeme auf die θ - Dimensionen ist in grober Näherung und in Ermangelung zuverlässiger Daten über die Grösse der Solvathülle der Nettobetrag an zwischenmolekularen Kräften entscheidend, der über das arithmetische Mittel hinaus verfügbar ist. Bei polaren Molekülen kann dieser Betrag aus der Differenz zwischen der als arithmetisches Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten und Molenbrüchen der Lösungsmittel und Fällungsmittel berechneten Dielektrizitätskonstante ε_{ber} und der direkt experimentell bestimmten Dielektrizitätskonstanten ε_{exp} abgeschätzt werden. In Abb. 12 wurden daher die K_θ-Werte gegen die ($\varepsilon_{ber} - \varepsilon_{exp}$)-Werte aufgetragen. Man entnimmt der Abbildung, dass sich alle Messwerte an Theta-Gemischen aus einer oder zwei polaren Komponenten um eine Kurve gruppieren. Bei hohen Differenzen zwischen den beiden Dielektrizitätskonstanten streben die K_θ-Werte offenbar einem Grenzwert zu, der bei etwa 0,085 ml/g liegt. Bei kleinen $\Delta\varepsilon$-Werten wird anscheinend ein zweiter Grenzwert bei $\Delta\varepsilon = 0$ erreicht, der aber nicht eindeutig festgestellt werden kann. Für apolare Gemische kann natürlich diese Auftragung nicht dienen, denn $\Delta\varepsilon$ ist dort null.

Auch die Viskositätsmessungen in guten Lösungsmitteln lassen die Existenz zweier solcher Grenzwerte für die ungestörten Dimensionen erkennen. Nach der Theorie von Stockmayer und Fixman [54] sollte sich nämlich aus der Molekulargewichtsabhängigkeit der Staudinger-Indices über Gl. (29) (Seite 44) mit

$$\beta = 0{,}51\ \phi_o\ (^*v_2^2\ (1-2\chi_1)/V_1 N_L) \qquad (31)$$

die Grösse K_θ berechnen lassen. Wenn ferner das partielle spezifische Volumen des Polymeren $^*v_2$ bekannt ist (vgl. [55]), kann mit der Loschmidt'schen Zahl N_L, dem Molvolumen V_1 des Lösungsmittels und der allgemeinen Konstanten $\phi_o = 2{,}8 \cdot 10^{23}$

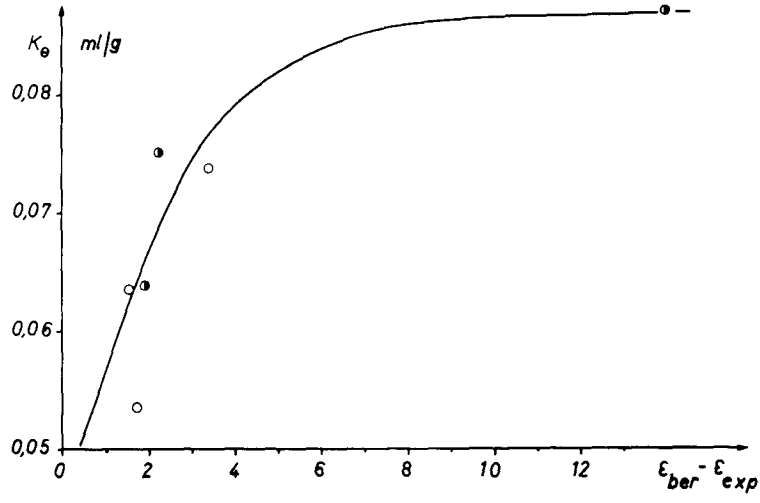

Abb. 12 K_θ-Werte als Funktion der Differenz zwischen berechneten und experimentell bestimmten Dielektrizitätskonstanten für Polymethylmethacrylat bei 25°C in θ-Gemischen aus einer (◑) oder zwei (o) polaren Komponenten.

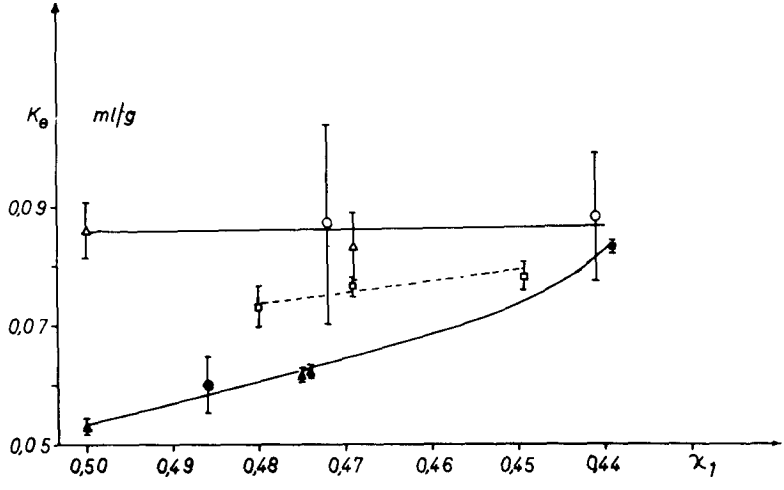

Abb. 13 K_θ-Werte nach der Theorie von Stockmayer und Fiman [54] für Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Flory-Huggins-Konstanten χ_1. Werte bei 20°C (o und ●), 25°C (△ und ▲) und 30°C (□ und ■). Messungen in Lösungsmittel mit polaren Gruppen (● ▲ ■) und in apolaren Lösungsmitteln (o △ □).

Tabelle 21 Werte der Viskositätskonstanten K_θ, des Neigungskoeffizienten β, des Lösungsparameters χ_1, des partiellen spezifischen Volumens $*V_2$ des Polymeren und des Molvolumens V_1 des Lösungsmittels nach Literaturdaten für Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel (mol/mol)	Molekulargewichtsmittel	t °C	$K_\theta \cdot 10^2$ ml/g	$\beta \cdot 10^4$ ml/g	$*V_2$ ml/g	V_1	χ_1	Lit.
Chloroform	M_{SD}	20	8,8 ±1,1	2,21	0,7942	80,2	0,441	56,57,
	M_v	30	7,78±0,060	1,92			0,449	58,59,60
Benzol	M_{SD}	20	8,7 ±1,7	0,98	0,8069	89,3	0,472	58
	M_v	30	7,65±0,043	1,107			0,469	60,61
Butanon/Isopropanol (0,509/0,491)	M_w	25	8,6 ±0,48	0,08	(0,80)*)		0,500	59
Toluol	M_w	25	8,3 ±0,59	0,89	0,8080	106,2	0,469	59
	M_v	30	7,3 ±0,35	0,58			0,480	60
Butanon	M_w	25	6,2 ±0,13	0,88	0,7993	89,7	0,474	59
Nitroäthan	M_w	25	6,1 ±0,13	1,07	(0,80)*)	68,1	0,475	33
Aceton	M_{SD}, M_w	25	6,0 ±0,47	0,57	0,7947	73,4	0,486	56,57, 58,60
Butanon/Isopropanol (0,459/0,541)	M_w	25	5,3 ±0,13	0,05	(0,80)*)		0,500	59
Methylisobutyrat	M_v	30	8,32±0,87	0,16			0,439	60

*) geschätzt

Acetonitril kann nicht berücksichtigt werden, da keine konstante Reinheit besteht (θ = 30 und 45°C)

(cgs) aus der Neigung β die Flory - Huggins - Konstante χ_1 berechnet werden. Die aus Literaturdaten für den Bereich 20 - 30°C berechneten Werte sind in Tab. 21 zusammengestellt. In Abb. 13 ist K_θ gegen χ_1 aufgetragen.

Die Auftragung zeigt trotz der teilweise beträchtlichen Streuungen bei den apolaren Lösungsmitteln ein überraschend einfaches Bild. Eine Gruppe von Lösungsmitteln wird durch Chloroform, Benzol, Toluol und Butanon/Isopropanol (Molverhältnis 0,509/

0,491) gebildet. Bei dieser Gruppe sind die bei 20°C und 25°C gemessenen K_θ-Werte unabhängig von der Flory - Huggins - Konstanten χ_1 und weisen einen Wert von K_θ = 0,086 ml/g auf. Die aus den bei 30°C von Fox et al. [60,61] gemessenen Viskositätsdaten berechneten K_θ-Werte liegen jedoch deutlich tiefer und scheinen auch eine leichte Abhängigkeit von χ_1 aufzuweisen.

Eine andere Gruppe wird durch Butanon, Aceton, Nitroäthan und Butanon/Isopropanol (Molverhältnis 0,459/0,541) gebildet. Bei dieser Gruppe steigt K_θ mit zunehmendem χ_1 an. Für den Theta-Zustand (χ_1 = 0,5) wird ein Wert von K_θ = 0,053 ml/g erreicht.

Interessant ist dabei, dass sich das Mischlösungsmittel Butanon/Isopropanol je nach Molverhältnis in die obere oder untere Gruppe einfügt. Zwischen der Ketogruppe des Butanons und der Hydroxylgruppe des Isopropanols bestehen aber starke Wechselwirkungen. Bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 werden die beiden polaren Gruppen nach aussen durch die Kohlenwasserstoffreste abgeschirmt sein, die Mischung verhält sich dann wie ein aliphatischer Kohlenwasserstoff. Beim Uebergang zu anderen Molverhältnissen Isopropanol/Butanon ändern sich auch die K_θ-Werte stark. Aus den Daten der Tab. 20 und 21 lässt sich so entnehmen, dass der K_θ-Wert bei einem Molverhältnis von 0,964 K_θ = 0,086 ml/g beträgt, bei einem Molverhältnis 1,044 K_θ = 0,063 ml/g und bei einem Molverhältnis 1,178 nur noch K_θ = 0,053 ml/g. Theta - Mischungen aus Ketonen und Alkoholen scheinen daher nicht sehr geeignet zur Bestimmung von ungestörten Dimensionen zu sein.

Nach dieser Auswertung werden also zwei Grenzwerte der Theta - Zustände erhalten, die je nach Lösungsmittelgruppe entweder den Wert von 0,086 ml/g oder den Wert 0,053 ml/g aufweisen. Diese Werte decken sich auffällig gut mit den bei den Theta - Gemischen erhaltenen Extremwerten von 0,0869 und 0,0534 ml/g.

3.3.5 Die universelle Konstante Φ_0

Die Berechnung erfolgte wie beim Polystyrol (Abschnitt 3.1.3). In Tab. 21 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Die universelle Konstante Φ_0 weist für Polymethylmethacrylat ($\Phi_0 = 1,52 \cdot 10^{24}$) einen noch tieferen Wert auf als beim Polystyrol ($\Phi_0 = 2,0 \cdot 10^{24}$).

Tabelle 22 Berechnung der ϕ_o-Werte von Polymethylmethacrylat

System	$\langle r \rangle_w$	$\langle r \rangle_a$	$\langle r \rangle_v$	$(\phi_o)_v \cdot 10^{-24}$	$(\phi_o)_w \cdot 10^{-24}$
Dioxan/Cyclohexan	695	536	660	1,64	1,73
Butanon/i-Propanol	699	539	663	1,25	1,32
Butanon/Cyclohexan	642	495	608	1,62	1,71
Butanon/n-Hexan	679	525	643	1,58	1,67
Mittelwert				1,52±0,091	1,61±0,097

3.3.6 Einfluss der Gemischzusammensetzung

In Tab. 23 sind die Einflüsse der Gemischzusammensetzung auf den 2. Virialkoeffizienten der Lichtstreuung $(A_2)_{LS}$, das scheinbare Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $(\overline{M}_w)_{app}$, den Trägheitsradius $\langle r \rangle_z$, den Staudingerindex $[\eta]$ und den Neigungskoeffizienten k aufgeführt. Das scheinbare Molekulargewicht ist bei hohen Fällungsmittel - Konzentrationen nur sehr schwach von der Gemischzusammensetzung abhängig. Die Abweichungen rühren von den Brechungsindexinkrement - Verschiebungen her.

Tabelle 23 Einfluss der Gemischzusammensetzung auf die Virialkoeffizienten $(A_2)_{LS}$ Staudinger-Indices $[\eta]$, scheinbaren Molekulargewichte $(M_w)_{app}$, Trägheitsradien $\langle r \rangle_z$ und Hugginskonstanten k von Polymethylmethacrylat in der Umgebung von φ_{crit}

Polymer und System	φ_F	$(A_2)_{LS}$ Atm ml^{2}g^{-2}	$[\eta]$ ml/g	$(M_w)_{app}\ 10^{-4}$	$\langle r \rangle_z$ A	k
RH-A						
Dioxan	0		26,91 ±0,033	5,1±0,43*)		0,261±0,0065
Dioxan/ Cyclohexan	0,449	7,8 ±0,81	18,78 ±0,091	6,8±0,54		0,46 ±0,015
"	0,460	-	16,91 ±0,012	-		0,559±0,0043
"	0,466	-	16,53 ±0,078	-		0,59 ±0,012

*) in Aceton

Tabelle 23 (Fortsetzung)

Polymer und System	φ_F	$(A_2)_{LS}$ Atm $ml^2 g^{-2}$	$[\eta]$ ml/g	$(M_w)_{app} 10^{-4}$	$\langle r \rangle_z$ A	k
Aceton	0	8,2 ±0,61	16,43±0,011	5,1±0,43		0,535±0,0047
Acton/ Aethanol	0,444	1,2 ±0,49	13,39±0,035	6,1±0,51		0,735±0,0038
"	0,523	-	11,46±0,044	-		0,98 ±0,021
RH-C						
Dioxan	0		581 ±3,6	367 ±5*)		0,183±0,0078
Dioxan/ Cyclohexan	0,404	2,71±0,031	295,0 ±0,11	550 ±13	962	0,346±0,0011
"	0,449	1,18±0,013	-	515 ±2,4	989	-
"	0,457	-	174 ±2,9	-	-	0,55 ±0,082
"	0,460	-	171,8 ±0,91	-	-	0,68 ±0,012
"	0,466	0,1 ±0,2	150,4 ±0,49	500 ±10	824	0,74 ±0,016
Butanon	0	-	381,0 ±0,20	367 ±5*)	-	0,310±0,002
Butanon/i-Propanol	0,413	-	225 ±1,8	-	-	0,48 ±0,060
"	0,469	0,07±0,15	117 ±4,5	480 ±21	828	1,2 ±0,24
Butanon/ Cycohexan	0,298		216 ±1,5	-	-	0,40 ±0,034
"	0,406	0,08±0,32	116,7 ±0,89	394 ±2,0	761	0,67 ±0,039
Butanon/ n-Hexan	0,209	-	250 ±2,0	-	-	0,40 ±0,045
"	0,293	0,35±0,60	134,30±0,094	380 ±12	804	0,983±0,0063
Aceton	0	2,18±0,052	316,1 ±0,70	367 ±5,0	-	0,338±0,0019
Aceton/ Aethanol	0,333	-	264,9 ±0,48	-	-	0,385±0,0041
"	0,376	2,22±0,04	223 ±1,4	524 ±3,2	924	0,41 ±0,034
"	0,523	0,02±0,29	-	580 ±16	806	-

*) in Aceton

3.4 Polyacrylsäureäthylester

Die Viskositäten von Polyacrylsäureäthylester wurden in einer Reihe von Lösungsmitteln gleicher chemischer Natur, nämlich den Aromaten Benzol, Toluol und Xylol, den Ketonen Aceton, 2-Butanon, 2-Heptanon und 3-Methylheptanon-2 und den Estern Aethylacetat und Butylacetat ermittelt. Die erhaltenen Staudingerindices $[\eta]_{LM}$ sind zusammen mit den Huggins - Konstanten k in Tab. 24 aufgeführt.

Als Fällungsmittel für die Theta - Gemische wurde n-Hexan verwendet, welches keine Eigenassoziation aufweist. Die Viskositätsdaten der θ - Gemische sind zusammen mit den kritischen Volumenbrüchen φ_{crit} in Tab. 25 aufgeführt. Es zeigte sich somit auch beim Polyacrylsäureäthylester, dass die θ - Dimensionen sehr stark lösungsmittelabhängig sind. Die Abhängigkeit der Huggins - Konstanten k von den Staudingerindices $[\eta]$ für die reinen und die Theta - Lösungsmittel ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die Neigungskoeffizienten k für Pentanon fallen sowohl im reinen Lösungsmittel als auch im θ - Gemisch sehr hoch aus und liegen eindeutig ausserhalb der Kurve. Die Staudingerindices der θ - Gemische lassen sich nicht direkt mit der chemischen Natur des Lösungsmittels in Verbindung bringen, allerdings ist eine allgemeine Tendenz ersichtlich, dass die Staudingerindices des θ - Zustandes $[\eta]_\theta$ für alle 3 Lösungsmittel-Gruppen mit zunehmenden C-Atomen des Lösungsmittels abnehmen.

Tabelle 24 Viskositätsdaten von Polyacrylsäureäthylester in reinen Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel	$[\eta]_{LM}$ ml/g	k
Benzol	375 ± 6,2	0,25 ± 0,019
Toluol	335,7 ± 0,12	0,229 ± 0,0012
Xylol	261 ± 1,2	0,313 ± 0,0091
Aethylacetat	316 ± 2,2	0,27 ± 0,021
Butylacetat	264 ± 1,5	0,34 ± 0,020
Aceton	355 ± 1,8	0,150 ± 0,0053
Butanon 2	345,6 ± 0,58	0,198 ± 0,0051
Pentanon 2	261,6 ± 0,47	0,49 ± 0,032
Heptanon 2	252 ± 1,0	0,322 ± 0,0085
3-Methylheptanon 2	227,5 ± 0,69	0,307 ± 0,0066

Tabelle 25 Viskositätsdaten von Polyacrylsäureäthylester in θ-Gemischen und deren Gemischzusammensetzungen φ_{crit}

System	φ_{crit}	$[\eta]_\theta$ ml/g	k
Benzol/n-Hexan	0,486	163,3 ± 0,64	0,25 ± 0,011
Toluol/n-Hexan	0,422	129 ± 1,8	0,54 ± 0,033
Xylol/n-Hexan	0,302	129,3 ± 0,81	0,57 ± 0,039
Aethylacetat/n-Hexan	0,530	151 ± 1,2	0,11 ± 0,012
Butylacetat/n-Hexan	0,468	123,3 ± 0,34	0,54 ± 0,015
Aceton/n-Hexan	0,525	191 ± 1,1	0,29 ± 0,010
Butanon/n-Hexan	0,538	168,6 ± 0,50	0,289 ± 0,0071
Pentanon/n-Hexan	0,526	106 ± 2,0	0,99 ± 0,066
Heptanon/n-Hexan	0,498	106,9 ± 0,64	0,55 ± 0,018
3-Methylheptanon/n-Hexan	0,427	87,9 ± 0,12	0,69 ± 0,017

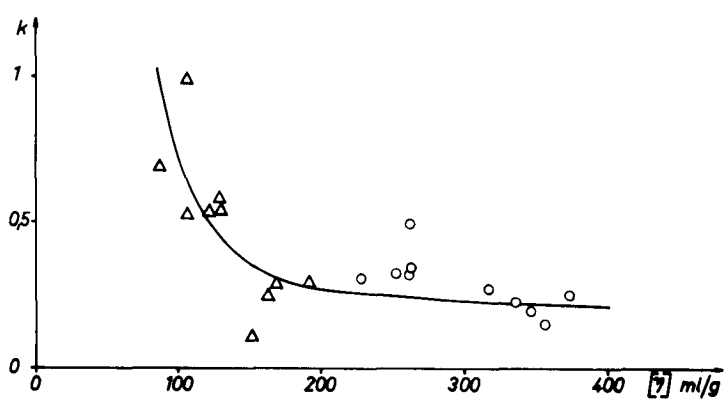

Abb. 14 Abhängigkeit der Huggins-Konstanten k vom Staudingerindex [η] für Polyacrylsäureäthylester in reinen Lösungsmitteln (o) und in θ-Gemischen (Δ).

Ein besseres Mass für die Aufweitung des Polymerknäuels durch die verschiedenen Wechselwirkungskräfte ist die bereits oben erwähnte Differenz zwischen den Staudingerindices $[\eta]_{LM}$ des reinen Lösungsmittels und den entsprechenden Staudingerindices $[\eta]_{\theta}$ des Theta - Gemisches bei konstantem Fällungsmittel. Abb. 15 gibt die Auftragung der Staudingerindices der reinen Lösungsmittel $[\eta]_{LM}$ gegen die Staudingerindex - Differenz ($[\eta]_{LM}$ - $[\eta]_{\theta}$) wieder. Es zeigt sich, dass die aromatischen Lösungsmittel mit den Estern zusammen eine Gruppe bilden, und die Ketone eine andere. Während bei den Ketonen die Extrapolation des Lösungsmitteleffektes äusserst schwierig ist, da keine lineare Abhängigkeit vorhanden ist, wird für die aromatischen Lösungsmittel und die Ester durch lineare Extrapolation der Staudinger - Index für die ungestörten Dimensionen $[\eta]_{o} = 93 \pm 6,1$ ml/g erhalten. Daraus ergibt sich ein $K_{o} = 8,4 \pm 0,54 \cdot 10^{-2}$, was ungefähr dem K_{o} von Polymethylmethacrylat für nicht polare Lösungsmittel ($K_{\theta} = 0,086$ ml/g) entspricht.

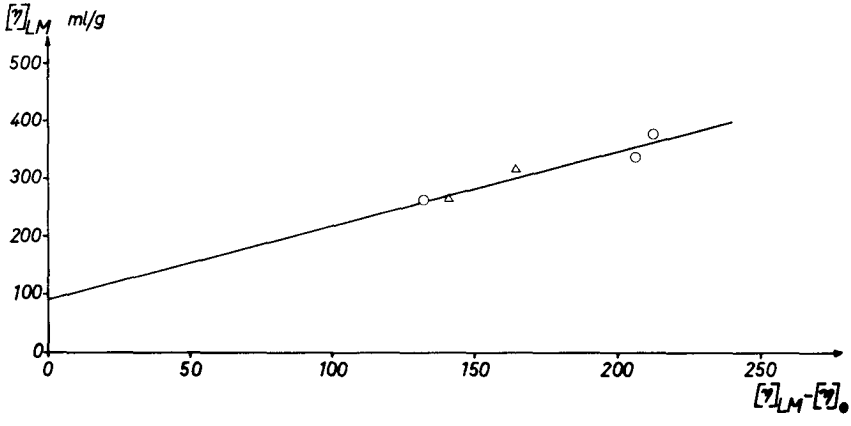

Abb. 15 Extrapolation des Lösungsmitteleinflusses auf die Staudinger-Indices $[\eta]$ für Polyacrylsäureäthylester mit Aromaten (o) und Ester (△) als Lösungsmittel und n-Hexan als Fällungsmittel.

4 DISKUSSION

Der Problemstellung dieser Arbeit lag die in der Literatur vertretene Annahme zugrunde, dass ungestörter und Theta - Zustand identisch seien. Die Messungen an den untersuchten Polymeren ergaben aber nun eindeutig, dass dies nicht zutrifft, denn es wurde je nach Polymer eine mehr oder weniger starke Lösungsmittelabhängigkeit der θ - Dimensionen gefunden. Für jedes Polymer bestehen also beliebig viele θ - Zustände, die von den verwendeten Lösungsmittel/Fällungsmittel - Systemen abhängen. Der Theta - Zustand ist also eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für den ungestörten Zustand eines Makromoleküls. Konstitutionseinflüsse konnten daher nur dann untersucht werden, wenn Methoden gefunden wurden, mit denen die ungestörten Zustände aus den Theta - Zuständen erhalten werden können.

Die Ursachen der Lösungsmittelabhängigkeit der θ - Zustände könnte in energetischen und sterischen Effekten liegen. Ein energetischer Effekt tritt dann auf, wenn die chemische Umgebung des Makromoleküls in gewisse Vorzugslagen des Rotationspotentials zwingt. Sterische Effekte, hervorgerufen durch die unterschiedliche Grösse der Solvathülle, die durch die Eigenassoziation des Lösungsmittels, die Eigenassoziation des Fällungsmittels sowie die Assoziation Lösungsmittel - Fällungsmittel bedingt sind, führen zu verschiedenen Dimensionen des Polymeren. Die lückenlose Reihe der θ - Dimensionen lässt darauf schliessen, dass vorwiegend sterische Effekte für die verschiedenen Dimensionen verantwortlich sind. Offen bleiben muss jedoch, ob die verschiedenen Dimensionen nicht auch von Valenzwinkeldeformationen herrühren können, denn es genügen recht kleine Energiebeträge von nur 0,5 kcal, um einen Winkel um ca. 6° zu ändern. Diese Beträge liegen somit in der Grössenordnung der Energien für Konformationsänderungen.

Um vom θ - Zustand zum u - Zustand zu gelangen, ergaben sich im Laufe der Arbeit einige Möglichkeiten.

Es zeigte sich, dass der Lösungsmitteleinfluss bei geeigneter Wahl der Lösungsmittel - Fällungsmittel - Paare im $([\eta]_{LM})$ - $([\eta]_{LM} - [\eta]_{\theta})$ Diagramm extrapoliert werden konnte. Damit eine lineare Extrapolation - denn nur mit einer solchen sind zuverlässige Werte zu erhalten - möglich ist, muss ein konstantes Fällungsmittel ohne grosse Eigenassoziation gewählt werden. Ibrahim [49] zeigte nämlich an Polyisobutylen mit verschieden stark assozierten Alkoholen als Fällungsmittel über die Temperaturabhängigkeit der Theta - Dimensionen, dass die Theta - Dimensionen sowohl von der Assoziationsneigung als auch von der Grösse der Fällungsmittelmole-

küle abhängig sind. Ferner stellte sich bei den Messreihen an Polystyrol, Polyvinylcyclohexan, Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäureäthylester heraus, dass eine lineare Extrapolation der Lösungsmitteleinflüsse nur möglich ist, wenn chemisch ähnliche Lösungsmittel verwendet werden. Die einzelnen Lösungsmittel - Fällungsmittel - Paare müssen gleiche Donator - Akzeptor - Komplexe bilden können, wie dies beim Polyvinylcyclohexan mit der Aliphaten- und der Olefinreihe (Abb. 10) und beim Polyacrylsäureäthylester mit der Aromaten- und Esterreihe (Abb. 15) erfüllt ist. Ferner dürfen die verwendeten Lösungsmittel mit dem Polymeren nicht in zu starke Wechselwirkungen treten, wie etwa die verwendeten Lösungsmittel Aceton und Butanon mit dem Polymethylmethacrylat oder die verwendete Ketonreihe mit dem Polyacrylsäureäthylester.

Ergibt das untersuchte Polymer eine gute Abhängigkeit der Neigungskoeffizienten k von den Staudinger - Indices $[\eta]$, so lassen sich für k = 0,5 die ungestörten Dimensionen ermitteln. Diese Methode lieferte für Polystyrole (Abb. 6) und für Polysiloxane [62] gute Resultate. Ob für den u - Zustand k allgemein 0,5 werden muss, wurde erst theoretisch abgeleitet und hat sich in vielen Fällen als richtig erwiesen, ist aber nicht von allgemeiner Gültigkeit und trifft zum Beispiel für Polymethylmethacrylat nicht zu (Abschnitt 3.3.2).

Um von den Eigenschaften des Lösungsmittels selbst auf die ungestörten Dimensionen zu kommen, kann man von vor allem zwei Grössen verwenden, nämlich die Molkohäsionsenergiedichte δ und die Dielektrizitätskonstante ε.

Der Unterschied der Molkohäsionsenergiedichten zwischen dem reinen Lösungsmittel und dem θ - Gemisch ($\delta_{LM} - \delta_{\theta}$) gibt ein Mass für die Solvatationstendenz des Mischlösers. Wie an Polystyrol und an Polymethylmethacrylat gezeigt wurde (Abschnitt 3.1.4 und 3.3.4), trifft dies nicht mehr zu, sobald Wechselwirkungen zwischen Polymer - Lösungsmittel und Polymer - Fällungsmittel auftreten, so dass die Molkohäsionsenergiedichte kein allgemeingültiges Mass für die Ermittlung der ungestörten Dimensionen darstellt.

Die Untersuchungen an Polystyrol und an Polymethylmethacrylat (Abb. 12) ergaben, dass die Dielektrizitätskonstante ε in Ermangelung von genauen Angaben über die Grösse der Solvathülle in grober Näherung den Einfluss des θ - Gemisches auf den ungestörten Zustand angeben kann. Für die Aufweitung des Knäuels ist der Nettobetrag an zwischenmolekularen Kräften verantwortlich, der über das arithmetische Mittel der Dielektrizitätskonstanten der beiden Komponenten hinaus verfügbar ist. Diese Methode ist aber nur für polare θ - Gemische verwendbar, was ihre Anwendbarkeit stark einschränkt.

Um die ungestörten Dimensionen des Polymethylmethacrylats zu berechnen, wurden die über die Theorie von Stockmayer-Fixman [54] berechneten K_θ-Werte gegen die Flory - Huggins - Konstante χ_1 aufgetragen (Abb. 13). Die erhaltenen Extremwerte K_o stimmten mit den experimentell bei Theta - Gemischen bestimmten überein. Diese Methode erlaubt daher auf einfache Weise, anhand von Literaturdaten die ungestörten Dimensionen beliebiger Polymeren zu berechnen. Die mit diesen Methoden erhaltenen ungestörten Dimensionen erlauben einen Vergleich der Konstitutionseinflüsse.

Für Polystyrol wurden zwei ungestörte Zustände gefunden, nämlich K_o = 0,0822 ml/g und K_o = 0,073 ml/g, ebenso für Polymethylmethacrylat, nämlich K_o = 0,086 und K_o = 0,053 ml/g. Für Polyvinylcyclohexan wurde nur ein K_o von 0,0781 ermittelt, da nur θ - Gemische mit Fällungsmitteln mit kleiner Eigenassoziation verwendet wurden. Polyacrylsäureäthylester scheint ebenfalls zwei u - Zustände aufzuweisen. Da aber die Extrapolationsmethode für die Ketonreihe keinen linearen Verlauf hatte (s.o.), konnte der genaue Wert nicht festgelegt werden. Es wurde ein oberes K_o von 0,084 ml/g gefunden.

Im Gegensatz zu der lückenlosen Reihe der θ - Zustände werden bei den u - Zuständen nur wenige, in unserem Falle nur zwei Zustände gefunden. Diese müssen nach Gl. (2) bei konstanten Valenzwinkeln von bestimmten, bevorzugten Konformationen herrühren. Ob sterische oder energetische Effekte die beiden u - Zustände bedingen, ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig zu beantworten. Allerdings ist anzunehmen, dass für Polymere, die keine Möglichkeit haben mit dem Löser Donator - Akzeptor - Komplexe zu bilden, die also weder polar noch polarisierbar sind, energetische Effekte wenig wahrscheinlich sind (Polyvinylcyclohexan, Polyisobutylen). Bei den übrigen Polymeren (Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyacrylsäureäthylester) dürften sich wohl beide Effekte überlagern.

Da die molekularen Ursachen der verschiedenen u - Zustände nicht eindeutig festgelegt werden kann, muss für den Vergleich der K_o von verschiedenen Polymeren darauf geachtet werden, dass nicht zwei verschiedene Zustände miteinander verglichen werden, was zu absurden Schlüssen führen müsste.

Wir dürfen also nur K_o betrachten, die nach der selben Methode erhalten, oder durch verschiedene Methoden bestätigt wurden. Damit sind nämlich auch die selben Fehlerquellen vorhanden und die Werte sind relativ zu einander vergleichbar.

Polystyrol und Polyvinylcyclohexan dienten dazu, bei etwa gleicher Raumbeanspruchung des Substituenten den Einfluss der Polarisierbarkeit auf den ungestörten

Zustand zu untersuchen. K_o wurde für Polystyrol und für Polyvinylclohexan über verschiedene Methoden ermittelt, nämlich für Polystyrol im reinen θ - Lösungsmittel Cyclohexan bei 35°C zu K_o = 0,0793 und durch Extrapolation im ($[\eta]_{LM}$) - $[\eta]_{LM}$ - $[\eta]_\theta$)-Diagramm zu K_o =0,0822 ml/g, für Polyvinylcyclohexan im reinen θ - Lösungsmittel Tetrahydrofuran bei 25°C zu K_o = 0,0786 und durch Extrapolation im ($[\eta]_{LM}$ - ($[\eta]_{LM}$ - $[\eta]_\theta$)-Diagramm zu K_o =0,0776 ml/g. Für Polystyrol ist also der Mittelwert $\overline{K}_o$ = 0,0807 ml/g, und für Polyvinylcyclohexan $\overline{K}_o$ = 0,0781 ml/g. Die Versuche zeigten also, dass bei etwa gleicher Raumbeanspruchung des Substituenten und bei beinahe gleicher Masse des Grundbausteines die Polarisierbarkeit des Substituenten keinen wesentlichen Einfluss auf den ungestörten Zustand des Polymerknäuels hat.

Anhand von Polymethylmethacrylat und von Polyacrylsäureäthylester wurde der Einfluss der 1,1-Substitution bei sonst gleicher Masse des Grundbausteines untersucht. Für Polymethylmethacrylat wurde K_o durch Extrapolation im (K_θ) = f (χ_1)-Diagramm für apolare Lösungsmittel zu K_o = 0,086 ml/g ermittelt und durch andere Methoden bestätigt (Abschnitt 3.3.4), während für Polyacrylsäureäthylester K_o durch Extrapolation im ($[\eta]_{LM}$) - ($[\eta]_{LM}$ - $[\eta]_\theta$)-Diagramm für apolare Lösungsmittel zu K_o = 0,084 ml/g gefunden wurde. Die K_o können als gleich betrachtet werden, was bedeutet, dass ein kleiner Konfigurationsunterschied, wie er durch die verschiedene Stellung der CH_3-Gruppe hervorgerufen wird, noch keinen wesentlichen Einfluss auf die ungestörten Dimensionen des Knäuels hervorruft. Allerdings kann die Frage nicht absolut sicher beantwortet werden, da das zweite K_o von Polyacrylsäureäthylester nicht bekannt ist. Es ist also sehr wohl möglich, dass beim tieferen Rotationspotential, d.h. bei der dichteren Packung des Knäuels ein Unterschied auftreten könnte. Ebenfalls dürfte sich ein Konfigurationseinfluss bei grösseren Seitengruppen bemerkbar machen.

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.

6 LITERATUR

1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornelle University Press Ithaca, NY. 1953, a) Chap. X p. 418, b) Chap. X p. 425, c) Chap. XIV p. 612.

2) M. Kurata und W. H. Stockmayer, Fortschritte Hochpolymer Forschg. 3, 196 (1963).

3) H.-G. Elias, Makromolekulare Chemie 54, 78 (1962).

4) T. Matsuo und H. Inagaki, Makromolekulare Chemie 55, 150 (1962).

5) H.-G. Elias, G. Adank, Hj. Dietschy, O. Etter, U. Gruber und F. W. Ibrahim, in J. Brandrupp und E. H. Immergut, Hrg. "Polymer Handbook" Interscience Publ., NY. im Druck.

6) H.-G. Elias, Makromolekulare Chemie 50, 1 (1961).

7) U. Bianchi, V. Magnasco und C. Rossi, Chim. e Ind. (Milano) 40, 263 (1958).

8) K. J. Ivin und H. A. Ende, J. Polymer Sci. 54, 17 (1961).

9) T. Lyssy, unveröffentlicht.

10) G. Allen, G. Gee und C. Stretch, J. Polymer Sci. 48, 189 (1960).

11) H. Staudinger, E. Geiger und E. Huber, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 263 (1929).

12) H. Staudinger und V. Wiederstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2406 (1929).

13) C. Kelber, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 55 (1916), Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 136 (1924).

14) A. J. Warner und D. K. Keel, A.P. 2 726 233 (1953), Internat. Tel. & Tel. Corp.; Chem. Zbl. 1956, 9312 (1956).

15) A. Steinhofer, R. Polster und H. Friedrich, DBP. 1 131 885/6 (1962) BASF.

16) H. R. Billica und H. Adkins, Org. Synth. 29, 24 (1949).

17) H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 70, 695 (1948).

18) H.-G. Elias, Chem.-Ing.-Technik 29, 19 (1957).

19) G. V. Schulz, G. Henrici-Olive und S. Olivé, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 19, 125 (1959).

20) Houben-Weyl, 14/1, 1046 (1962).

21) A. Weissberger, E. Proskauer, J. A. Riddlick und E. E. Toops jr., "Organic Solvents" (= Vol. VII "Technique of Organic Chemistry"), Interscience Publ., N. Y. -London 1955.

22) U. Gruber und H. -G. Elias, Makromolekulare Chmie 78, 58 (1964).

23) Handbook of Chemistry and Physics 40. Edition, Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, 1958/59.

24) W. Holzmüller und K. Altenburg, "Physik der Kunststoffe", Akademie-Verlag, Berlin 1961.

25) U. Gruber, Diss. ETH Zürich Nr. 3511, S. 46 (1964).

26) H. L. Bhatnagar, A. B. Biswas und M. K. Gharpurey, J. Chem. Phys. 28, 88 (1958).

S. R. Palit, G. Colombo und H. Mark, J. Polymer Sci. 6, 295 (1951).

27) B. H. Zimm, J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948).

28) J. W. Breitenbacher und H. Gabler, Makromolekulare Chemie 37, 53 (1960).

29) C. Bawn, R. Freeman und A. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc. 46, 1107 (1950).

30) W. H. Stockmayer, L. D. Moore und M. Fixman, J. Polymer Sci. 16, 517 (1955).

31) S. Krause, J. Phys. Chem. 65, 1618 (1961).

32) E. S. Cohn und E. J. Schuele, J. Polymer Sci. 14, 309 (1954).

33) E. F. Casassa und W. H. Stockmayer, Polymer (London) 3, 53 (1962).

34) H. J. Cantow und O. Bodmann, Z. phys. Chem. (Frankfurt/M) 3, 65 (1955).

35) G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. 158, 130 (1941).

36) M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2716 (1942).

37) E. O. Krämer, Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938).

38) F. Ibrahim und H. G. Elias, Makromolekulare Chem. 76, 1 (1964).

39) F. W. Ibrahim, J. Polymer Sci. A 3, 469 (1965).

40) H. Yamakawa, J. Chem. Phys. 34, 1360 (1961).

41) P. Debye und A. M. Bueche, J. Chem. Phys. 14, 636 (1946); 16, 573 (1948).

42) J. G. Kirkwood und J. Riseman, J. Chem. Phys. 16, 565 (1948).

43) A. Peterlin, J. Chem. Phys. 23, 2464 (1950).

44) H. Kuhn und W. Kuhn, J. Chem. Phys. 16, 838 (1948); J. Polymer Sci. 5, 519 (1950); J. Polymer Sci. 9, 1 (1952).

45) T. G. Fox und P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1904, 1915 (1951).

46) S. N. Chinai, D. C. Scherrer, C. W. Bondurast und J. W. Levi, J. Polymer Sci. 22, 527 (1956).

47) G. Meyerhoff, Makromolekulare Chemie 37, 97 (1960).

48) H. -G. Elias und F. W. Ibrahim, Makromolekulare Chem., im Druck.

49) F. Ibrahim, Diss. ETH Zürich Nr. 3640 (1965).

50) W. A. Krigbaum und P. J. Flory, J. Polymer Sci. 11, 37 (1953).

51) T. Homma, K. Kawahara, H. Fujita und M. Ueda, Makromolekulare Chemie 67, 132 (1963).

52) D. McIntyre, J. H. O'Mara und B. C. Konouck, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3488 (1959).

53) H. J. Cantow, Makromolekulare Chemie 30, 169 (1959).

54) W. H. Stockmayer und M. Fixman, J. Polymer Sci. C 1, 137 (1963).

55) G. V. Schulz und M. Hoffmann, Makromolekulare Chemie 23, 220 (1957).

56) H. J. Cantow und G. V. Schulz, Z. phys. Chem. (Frankfurt/M) 1, 365 (1954).

57) H. J. Cantow, Z. phys. Chem. (Frankfurt/M) 2, 117 (1954).

58) G. V. Schulz, H. J. Cantow und G. Meyerhoff, J. Polymer Sci. 10, 79 (1953).

59) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick und R. J. Samuels, J. Polymer Sci. 17, 391 (1955).

60) T. G. Fox, Polymer (London) 3, 111 (1962).

61) T. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason und E. M. Schuele, Polymer (London) 3, 71 (1962).

62) G. Adank, Diss. ETH Zürich, Nr. 3703 (1965).

Lebenslauf

Am 24. Juli 1937 wurde ich in Winterthur geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Winterthur trat ich ins Gymnasium der Kantonsschule Winterthur ein, das ich im Herbst 1956 mit der Maturität Typus B abschloss. Nach zwei Semestern an der chemischen Abteilung der Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne trat ich an die Eidgenössische Technische Hochschule über. Nach einem einjährigen Studienunterbruch wegen Militärdienst erlangte ich im Frühling 1962 das Diplom eines Ingenieur-Chemikers.

Im Juni 1962 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Elias die vorliegende Promotionsarbeit.