

Über die Entropie begrenzter Quellungen.

Von

J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1948.)

Genügend stark vernetztes Polystyrol nimmt Lösungsmittel nur bis zu einem bestimmten Grenzwert auf und kann nicht wie unvernetztes Polystyrol gelöst und beliebig verdünnt werden. Es tritt hier bei der Flüssigkeitsaufnahme, also beim Mischungsvorgang auch eine Streckung der Netzketten des Polymeren ein. Unter Netzketten verstehen wir diejenigen Teile der Kettenmolekel, die von einer Vernetzungsstelle zur nächstbenachbarten reichen. Während dieser Gesichtspunkt bei der Betrachtung der Verdünnungsenthalpie theoretisch vorderhand nichts Neues ergibt, ist die Aufspaltung der Verdünnungsentropie von Quellungen in einen Mischungsanteil und einen Netzanteil lohnend, da eine Vorausberechnung des Netzanteiles auf Grund der statistischen Theorie der hochpolymeren Molekelketten möglich ist.¹

Von *W. Kuhn*² wurde die Gl. (1) abgeleitet, die die Wahrscheinlichkeit angibt, das Ende einer Netzkette in einem differentialen Raumelement, dessen Begrenzungen durch die Raumkoordinaten x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ gegeben sind, anzutreffen, wenn

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Wir haben inzwischen von der Arbeit von *W. Kuhn*, *R. Pasternak* und *H. Kuhn*, *Helv. chim. Acta* **30**, 1705 (1947), Kenntnis erhalten, in der die Autoren zu der Anschauung kommen, daß sich Netz- und Mischungsanteil der Quellungsentropie nicht ganz voneinander trennen lassen. Allerdings liefert der von ihnen angegebene Ausdruck für die Quellungsentropie nach der Differentiation partielle molare Verdünnungsentropiewerte, die sich von den von uns gemessenen um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Es erscheint daher fraglich, ob dieser Ausdruck tatsächlich einen Fortschritt gegenüber dem hier verwendeten, mit *Flory* übereinstimmenden, bedeutet.

² *W. Kuhn*, *Kolloid-Z.* **68**, 2 (1934); **76**, 259 (1936).

sich der Anfang der Netzkette im Nullpunkt des Koordinatensystems befindet³

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{3}{4 \pi Z \lambda^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{4 Z \lambda^2}} dx dy dz. \quad (1)$$

In Gl. (1) sind x, y, z die Raumkoordinaten, Z ist die Zahl der frei drehbaren Einzelglieder pro Netzkette, λ deren Länge. Aus Gl. (1) läßt sich mit Hilfe der Boltzmannschen Beziehung $S = k \cdot \ln W$ die Entropie des vernetzten Polymeren berechnen. Als Ergebnis erhält man

$$S = N \cdot \left(\text{const} - \frac{3}{2} k \right), \quad (2)$$

wo N die Zahl der Netzketten in dem betrachteten Volumen ist und k die Boltzmannsche Konstante.

Ferner gelang es Kuhn, auch die Entropie eines durch einseitige Dehnung elastisch deformierten Polymeren zu berechnen und aus der Entropieänderung letzten Endes eine Gleichung für den Elastizitätsmodul abzuleiten.

Beim Quellen werden nun die Netzketten nicht bloß in einer Raumdimension gedehnt, sondern es tritt infolge der gleichmäßigen Expansion des polymeren Gerüsts eine in allen drei Raumdimensionen gleichmäßige Streckung aller vorhandenen Netzketten ein. Voraussetzung für die Entropieberechnung in allen derartigen Fällen ist, daß eine wirkliche Netzstruktur im Sinne Florys⁴ vorliegt, das heißt daß je zwei Molekelketten mindestens durch zwei Vernetzungsstellen miteinander verknüpft sein müssen. Unter Molekelketten bzw. Ketten verstehen wir im folgenden zum Unterschied von Netzketten Polymermolekel von solcher Länge, wie sie sich bei der Polymerisation ohne Vernetzer (in unserem Falle p-Divinylbenzol) unter sonst gleichen Bedingungen ergeben.

Flory wandte als erster den Kuhnschen Formalismus auf die Berechnung der Änderung des Netzanteils der Entropie beim Quellen an.⁴ Diese Berechnung, die bemerkenswerterweise zu dem gleichen Resultat führt wie Florys eigene Theorie,⁵ die sich zum Unterschied von der Kuhnschen Theorie einer ganz bestimmten Modellvorstellung bedient, geben wir zum besseren Verständnis des Folgenden kurz wieder. Beim Quellen sollen die Netzketten im Mittel im Verhältnis $(1 + \alpha) : 1$ gestreckt werden, dementsprechend verändern sich die Raumkoordinaten der Gl. (1)

³ Wir haben uns bei den folgenden Rechnungen so eng als möglich an die ausgezeichnete und ausführliche Darstellung der Kuhnschen Theorie in A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II/2, S. 898 ff., gehalten.

⁴ P. J. Flory, Chem. Reviews **35**, 51 (1944).

⁵ P. J. Flory und J. Rehner, J. chem. Physics **11**, 512 (1943); **11**, 521 (1943).

$$x' = x(1 + \alpha), \quad y' = y(1 + \alpha), \quad z' = z(1 + \alpha).$$

Durch Einführung der derart veränderten Koordinaten in (1) erhält man

$$W(x', y', z') dx' dy' dz' = \left(\frac{3}{4\pi Z \lambda^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{4Z\lambda^2} \frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{(1+\alpha)^2}} \cdot \frac{dx' dy' dz'}{(1+\alpha)^3}. \quad (3)$$

In der gleichen Weise, wie sich (2) aus (1) ergibt, erhält man aus (3)

$$S' = N \cdot \text{const} - \frac{3}{2} \cdot kN \cdot (1 + \alpha)^2. \quad (4)$$

Durch Subtraktion von (2)

$$\Delta S_N = S' - S = -3 \cdot kN \cdot \alpha \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right). \quad (5)$$

Da

$$1 + \alpha = v_2^{-\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

wo v_2 den Volumanteil des Polymeren in der Quellung bedeutet, kann man durch Einsetzen von (6) in (5) und durch einfache Umformung folgendes Ergebnis erhalten:

$$\Delta S_N = -\frac{3}{2} \cdot kN \cdot \left(v_2^{-\frac{2}{3}} - 1 \right). \quad (7)$$

Um partielle molare Größen zu erhalten, wird (7) einerseits nach n_1 , andererseits nach n_2 differenziert; es ergibt sich

$$-\frac{\partial \Delta S_N}{\partial n_1} = \Delta S_{1N} = -R \cdot \frac{V_1 \rho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Delta S_N}{\partial n_2} = \Delta S_{2N} = -\frac{R}{2} \cdot \left(v_2^{-\frac{2}{3}} + 2v_2^{\frac{1}{3}} - 3 \right), \quad (9)$$

wo R die Gaskonstante ist, M_c das mittlere Mol.-Gew. einer Netzkette und ρ die Dichte des Polymeren.

ΔS_{1N} ist der Netzanteil der partiellen molaren Verdünnungsentropie, ΔS_{2N} ist der Netzanteil der partiellen molaren Quellungsentropie. Für uns ist hauptsächlich der erstere von Interesse. In Gl. (8) sind alle Bestimmungsstücke bekannt bzw. experimentell direkt meßbar, mit Ausnahme von M_c . Nach der *Kuhnschen* Theorie besteht die Möglichkeit, M_c -Werte aus den entsprechenden Elastizitätsmoduln zu bestimmen. Da die *Kuhnsche* Theorie nur für kautschukelastische Systeme gültig ist, sind Elastizitätsmessungen an festem Polystyrol bei Zimmertemperatur wertlos, da die Einfriertemperatur, oberhalb derer Polystyrol kautschukelastisch wird, bei etwa 100° C liegt.⁶ Hingegen wird die Elastizitätstheorie für vernetztes gequollenes Polystyrol gültig sein. Wir berechnen also die

⁶ E. Jenckel und K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 361 (1938).

Deformationsentropie von Quellungssystemen und leiten aus dieser eine Gleichung für den Elastizitätsmodul ab. Entsprechend der Deformation, die in der z -Richtung erfolgen soll, werden die Längen der Netzketten in der z -Richtung im Verhältnis $(1 + \gamma) : 1$ verändert, in den dazu senkrechten x - und y -Richtungen im Verhältnis $(1 - \varepsilon) : 1$, wobei angenommen wird, daß sich das Volumen der Probe bei der Deformation nicht ändert, also

$$(1 - \varepsilon)^2 \cdot (1 + \gamma) = 1 \tag{10}$$

gelten muß. Die Raumkoordinaten der Gl. (3) ändern sich dementsprechend

$$x'' = x' (1 - \varepsilon), \quad y'' = y' (1 - \varepsilon), \quad z'' = z' (1 + \gamma).$$

Durch Einführung der veränderten Koordinaten in (3) erhält man

$$\begin{aligned} W(x'', y'', z'') dx'' dy'' dz'' &= \\ &= \left(\frac{3}{4\pi Z \lambda^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{4Z\lambda^2} \left[\frac{x''^2 + y''^2}{(1-\varepsilon)^2(1+\alpha)^2} + \frac{z''^2}{(1+\gamma)^2(1+\alpha)} \right]} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{dx'' dy'' dz''}{(1+\alpha^3)(1-\varepsilon)^2(1+\gamma)}. \end{aligned} \tag{11}$$

Wenn wir der Kürze halber $\frac{3}{4} Z \lambda^2 = a$ setzen, erhalten wir nach dem gleichen Formalismus wie oben

$$\begin{aligned} S'' &= N \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [\text{const} - ak(x''^2 + y''^2 + z''^2)]. \\ &\cdot \left(\frac{a}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-a \left[\frac{(x''^2 + y''^2)(1+\gamma)}{(1+\alpha)^2} + \frac{z''^2}{(1+\gamma)^2(1+\alpha)} \right]} \cdot \frac{dx'' dy'' dz''}{(1+\alpha)^3} = \\ &= N \cdot \text{const} - \frac{Nk}{1+\gamma} (1+\alpha)^2 - \frac{Nk}{2} (1+\gamma)^2 \cdot (1+\alpha)^2. \end{aligned} \tag{12}$$

Durch Entwicklung des Ausdrucks $(1 + \gamma)^{-1}$ in eine Reihe erhalten wir, je nachdem, ob wir die Reihe nach dem quadratischen oder erst nach dem kubischen Glied abbrechen, zwei Näherungen:

1. Näherung:

$$\Delta S_D = S'' - S' = -Nk \cdot (1 - n_1 V_1)^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{3}{2} \gamma^2. \tag{13}$$

2. Näherung:

$$\Delta S_D = -Nk \cdot (1 - n_1 V_1)^{-\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{3}{2} \gamma^2 - \gamma^3 \right). \tag{14}$$

Aus der Entropieänderung ΔS_D bei der Deformation ergibt sich der Elastizitätsmodul E unter der Voraussetzung, daß die Rückstellkraft p des elastischen Systems rein entropisch bedingt ist, das heißt daß

$$p = -T \cdot \left(\frac{\partial \Delta S_D}{\partial l} \right)_T, \tag{15}$$

wo l die Länge des Systems in der Deformationsrichtung bedeutet. Für E erhält man:

1. Näherung:

$$E = 3 R T \cdot \frac{\rho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}}. \quad (16)$$

2. Näherung:

$$E = 3 R T \cdot \frac{\rho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - \gamma). \quad (17)$$

Zu einem damit übereinstimmenden Ergebnis kommt *Flory* auf Grund seiner Theorie,⁷ die sich, wie bereits betont, einer bestimmten Modellvorstellung bedient.

Aus (8) und (17) folgt für den Netzanteil der Verdünnungsentropie

$$\Delta S_{1N} = - \frac{E \cdot V_1}{3 T \cdot (1 - \gamma)}. \quad (18)$$

Es ist klar, daß Gl. (17), deren wir uns im folgenden bedienen werden, nur für relativ kleine Deformationen ($\gamma < 1$) gelten kann, da sie für $\gamma \geq 1$ sinnlos wird.

Wir haben nun die Elastizitätsmoduln

$$E = \frac{l_0 \cdot K}{\Delta l \cdot q_0}, \quad (19)$$

wo l_0 die ursprüngliche Länge des Probekörpers, Δl die Verformung, K die wirksame Kraft und q_0 den Querschnitt des Probekörpers, auf den K einwirkt, bedeutet, von Gleichgewichtsquellungen der Polystyrole 3, 4 und 5 in Benzol bei 20,0° C gemessen. Eine genauere Beschreibung der Polystyrole wird in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit gegeben.⁸ Außerdem wurden die Elastizitätsmoduln von Gleichgewichtsquellungen von Polystyrol 4 in verschiedenen stark konzentrierten benzolischen Polystyrollösungen gemessen.⁸

Die Messungen wurden in einem zu diesem Zweck (Messung sehr kleiner E -Werte) etwas umgebauten *Höppler*-Konsistometer vorgenommen. Gemessen wurde die Stauchung der Probekörper, die völlig analoge Ergebnisse liefern muß wie die in solchen Systemen aus technischen Gründen wohl kaum durchführbaren sonst üblichen Dehnungsmessungen. In Abb. 1 sind die wesentlichen Teile unseres Apparates herausgezeichnet. Das Gewicht auf der Waagschale links kompensiert das Eigengewicht des Gestänges, die Belastung wird jeweils auf der Plattform aufgelegt. Die elastische Verformung des Probekörpers ist an der am Konsistometer angebrachten Vorrichtung abzulesen.

Die genaueren Verhältnisse bei der Stauchung sind aus Abb. 2 zu sehen. Die bei der Deformation nicht direkt erfaßten Teile der Probe, die

⁷ P. J. Flory und Rehner, loc. cit.; zu dem dort angegebenen Ausdruck für E gelangt man durch Rechnung ohne Näherung.

⁸ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 79, 531 (1948).

bei den Messungen verglichen mit dem direkt verformten Teil gering waren und in Abb. 2 der Deutlichkeit wegen stark übertrieben gezeichnet wurden (weit schraffiert), beeinflussen, wie experimentell festgestellt wurde, das Ergebnis innerhalb der Meßgenauigkeit nicht, obwohl man eine gewisse Erhöhung von E durch die nicht direkt erfaßten Teile der Probe wird erwarten müssen. Die Volumkonstanz des deformierten Systems, d. h. die Kompensation der Höhenverminderung durch entsprechende Vergrößerung der Querdimensionen ist gegeben, wenn man als eigentlichen Probekörper die stark umrandeten Partien in Abb. 2 ansieht. Im elastischen Gleichgewicht ist der belastete Querschnitt 1 cm^2 (das ist der Querschnitt des Stempels). Die elastische Deformation vergrößert den Anteil der nicht erfaßten Teile des Probekörpers um die in Abb. 2

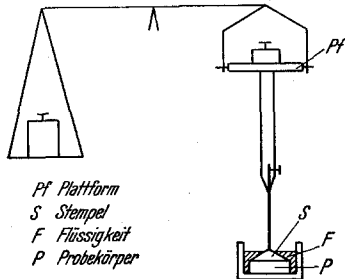


Abb. 1. Zur Messung des Elastizitätsmoduls von Quellungen geeignet umgebautes Höppler-Konstometer (schematische Zeichnung).

den Anteil der nicht erfaßten Teile des Probekörpers um die in Abb. 2

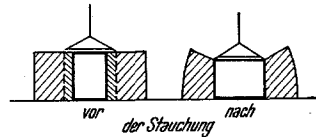


Abb. 2. Verhalten des Probekörpers bei der Stauchung.

eng schraffierten Partien. Dieser Einfluß kann aber unserer Ansicht nach aus den oben erwähnten Gründen vernachlässigt werden.

Tabelle 1a und b enthält die Ergebnisse unserer Messungen.

Tabelle 1a. Elastizitätsmodul von Polystyrolquellungen in Benzol bei $20,0^\circ \text{C}$ in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad.

System	Konzentration Volumbruch v_2	Belastung g/cm^2	Verformung γ	Elastizitätsmodul	
				kg/cm^2	$\text{dyn} \cdot 10^4/\text{cm}^2$
Polystyrol 3	0,0234	0	0	—	—
	0,0234	10	— 0,263	0,038	3,72
	0,0234	20	— 0,416	0,048	4,72
Polystyrol 4	0,0406	0	0	—	—
	0,0406	20	— 0,181	0,110	10,8
	0,0406	50	— 0,401	0,124	12,2
Polystyrol 5	0,0578	0	0	—	—
	0,0578	20	— 0,102	0,191	18,8
	0,0578	50	— 0,218	0,229	22,5

Aus Tabelle 1b ist zu ersehen, daß E bei konstantem Vernetzergehalt praktisch unabhängig vom Quellungsgrad ist, das heißt seine geringe Konzentrationsabhängigkeit [proportional $v_2^{1/3}$ nach (17)] ist mit der verwendeten Meßmethode in dem untersuchten Bereich nicht erfaßbar.

Tabelle 1b. Elastizitätsmodul von Quellungen von Polystyrol 4 in benzolischen Polystyrollösungen bei 20,0° C in Abhängigkeit vom Quellungsgrad (bei konstantem Vernetzergehalt).

Konz. Lösung g/l	Konz. Quellung v_2	Belastung g/cm ²	Verformung γ	Elastizitätsmodul	
				kg/cm ²	dyn. 10 ⁴ /cm ²
20,0	0,0463	0	0	—	—
	0,0463	20	— 0,186	0,107	10,5
	0,0463	50	— 0,340	0,135	13,3
39,5	0,0602	0	0	—	—
	0,0602	20	— 0,187	0,107	10,5
	0,0602	50	— 0,308	0,162	15,9

Aus Gl. (17) kann weiterhin M_c berechnet werden und man erhält z. B. für Polystyrol 4 $\bar{M}_c = 202\,000$. Bei dieser Berechnung wurde ebenso wie bei den im folgenden durchgeführten derjenige Elastizitätsmodul zugrunde gelegt, der einer Verformung γ ungefähr gleich — 0,2 entspricht. Das Resultat der Berechnung ist überraschend, wenn man be-



Abb. 3a. Verknüpfung mehrerer Ketten durch weniger als zwei Vernetzungsstellen pro Kette.
Abb. 3b. Verknüpfung mehrerer Ketten durch mehr als zwei Vernetzungsstellen pro Kette: echte Netzstruktur.

Abb. 4. Durch Kettenverschlingung zusätzlich verknüpfte Ketten.

denkt, daß das mittlere Mol.-Gew. der Kettenmolekel, wie es sich nach der *Staudingerschen* Beziehung aus der Grundviskosität einer unter gleichen Bedingungen, aber ohne p-Divinylbenzol polymerisierten Probe ergibt, M ungefähr 125000 beträgt ($[\eta]$ in Toluol = 0,078, $K_m = 0,65 \cdot 10^{-4}$).⁹ Wir werden daher zwangsläufig zu dem Resultat geführt, daß die Theorie in dieser Form noch unverwendbar ist und gewisser Verbesserungen bedarf.

Eine derartige Verbesserung der Theorie wurde von *Flory*⁴ tatsächlich durchgeführt, und zwar werden im wesentlichen drei Ursachen für die Mängel der ursprünglichen Theorie diskutiert:

- a) Inaktive Kettenteile.

⁹ Der hier angegebene Wert für M ist nach neueren Untersuchungen über die Gültigkeit der *Staudingerschen* Regel nur als größenordnungsmäßig richtig zu betrachten.

- b) Kettenverschlingungen (entanglements).
- c) Freie Kettenenden.

Flory erwartet, daß die Theorie prinzipiell nur in solchen Fällen anwendbar ist, wo eine echte Netzstruktur vorliegt, das heißt es genügt zur Netzbildung noch nicht, daß zwei Ketten durch eine einzige Vernetzungsstelle verknüpft werden, sondern es sind zur Verknüpfung von zwei Ketten miteinander im Mittel mindestens zwei Vernetzungsstellen notwendig. Die Verhältnisse sind in Abb. 3a und b anschaulich dargestellt. Erst wenn ein System derart vernetzt ist, wie es in Abb. 3b gezeichnet ist, so daß man in sich geschlossene Umläufe im Netzwerk beschreiben kann (in der Abbildung stark gezeichnet), sind die Vernetzungsstellen imstande, bei Deformation entsprechende Kraftwirkungen auf ihre Nachbarvernetzungsstellen zu übertragen; mit anderen Worten, ein derartiges System ist elastisch, während das System der Abb. 3a plastisch sein muß, obwohl auch hier sämtliche Ketten durch Hauptvalenzbindungen verknüpft sind.

Schon aus einer groben Abschätzung geht hervor, daß bei den von uns verwendeten Proben der Vernetzergehalt nicht ausreichen würde, um Ketten der angegebenen mittleren Länge ($\bar{M} = 125000$) derart zu verknüpfen, daß das System elastisch wird. Außerdem ist zu bedenken, daß, wie aus kinetischen Überlegungen hervorgeht, keinesfalls das gesamte enthaltene p-Divinylbenzol vernetzend wirken muß.¹⁰ Aus diesem Grunde müßte man erwarten, daß das ganze System aus elastisch inaktiven Kettenteilen bestünde und daher $E = 0$ sein müßte; ferner wäre eine begrenzte Quellung, bei der die Proben ihre geometrische Gestalt beibehalten, undenkbar. Dieses Verhalten ist tatsächlich bei etwa 0,05% p-Divinylbenzolgehalt unter sonst gleichen Polymerisationsbedingungen realisiert, wo zwar der Großteil der Substanz unlöslich bleibt, aber auch keine formbeständige elastische Quellung ergibt. Gerade das Gegenteil ist aber bei den von uns untersuchten Proben der Fall. Wir nehmen daher an, daß bei unseren Systemen im hohen Maße ein Effekt in Erscheinung tritt, den *Flory* Kettenverschlingung (entanglements) nennt und den wir in Abb. 4 wiederzugeben versuchen. Je größer die Netzkettenslänge M_c ist, desto zahlreicher werden derartige Verschlingungen auftreten. Bei unvernetzten Polymerisaten, wo dieselbe Erscheinung auftreten muß, können die Verschlingungen sich bei Zugabe von Lösungsmittel lösen, während sie in unserem Fall durch die vereinzelt chemischen Vernetzungsstellen gewissermaßen fixiert erscheinen. Da die Verschlingungsstellen im selben Sinn wirksam sind wie Vernetzungsstellen, nämlich elastizitätserhöhend, müssen wir annehmen, daß das elastische Ver-

¹⁰ *J. W. Breitenbach*, Exper. 3, 239 (1947).

halten unserer Quellungssysteme hauptsächlich durch diesen Effekt bedingt ist.

In einem derartigen Fall, wo die Vernetzung zu gering ist, um überhaupt ein echtes Netzwerk zu bilden, kann auch in der verbesserten *Flory*schen Theorie der Elastizitätsbeitrag der Verschlingungs- und der Vernetzungsstellen nicht voneinander getrennt werden, während dies bei Systemen mit echter Netzstruktur möglich scheint. Infolge dieser Schwierigkeit verwenden wir als theoretisches Modell für unsere Quellungen ein System, in welchem die Vernetzungsstellen entweder chemischen Vernetzungsstellen oder Verschlingungsstellen der wirklichen Quellung entsprechen, wobei allerdings unbekannt bleibt, ob eine Verschlingungs-



Abb. 5. Freie Kettenenden (\times).

stelle der Quellung auch quantitativ einer Vernetzungsstelle des Modells oder weniger äquivalent ist. Dagegen ist es ohne weiters möglich, die nötigen Rechnungen mit der Zahl der Modellvernetzungsstellen durchzuführen. Der sich derart ergebende relativ hohe Grad der scheinbaren Vernetzung erlaubt nach *Flory* die Vernachlässigung inaktiver Kettenteile.

Für dieses System muß noch die *Flory*sche Korrektur für „freie Kettenenden“ durchgeführt werden. Diese Korrektur kommt dadurch zustande, daß in der ursprünglichen Theorie angenommen wird, daß sämtliches Polymeres in Form von Netzketten vorhanden ist, während in Wirklichkeit ein entsprechender Bruchteil als freie Kettenenden vorliegt, die weder zur Elastizität noch zum Netzanteil der Entropie einen Beitrag liefern (Abb. 5). Wäre die Zahl der Netzketten ohne Berücksichtigung der freien Kettenenden N_0 , so ist nach *Flory* die Zahl der wirklichen Netzketten N

$$N = N_0 \cdot \left(1 - \frac{2 M_c}{M}\right), \quad (20)$$

wo M_c das Molekulargewicht der Netzketten und M_c das der Kettenmolekel bedeutet.

Durch Einführung dieser Korrektur erhalten wir nun statt (17)

$$E = 3RT \cdot \frac{\rho}{M_c'} \cdot v_2^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 - \frac{2 M_c'}{M}\right) \cdot (1 - \gamma), \quad (21)$$

wobei M_c' zahlenmäßig gleich ist einem M_c in einem Modell mit echter

Netzstruktur ohne Verschlingungen, dessen Verhalten hinsichtlich Netzanteil der Entropie und Elastizität unserem System entspricht.

Aus Gl. (21) berechnen wir M_c' . Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. M_c' -Werte in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt.

	Polystyrol 3	Polystyrol 4	Polystyrol 5
M_c'	57 800	51 300	47 900

Auf die Berechnung des Netzanteils der Verdünnungsentropie aus dem Elastizitätsmodul der Quellung haben diese Überlegungen keinen Einfluß, da in beide Größen die Korrekturen in der gleichen Weise eingehen, das heißt Gl. (18) bleibt auch in der verbesserten Theorie gültig. Die zahlenmäßige Berechnung und Diskussion des Netzanteils der Verdünnungsentropie wird in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit durchgeführt,⁸ die sich mit den Quellungs- und osmotischen Gleichgewichten von Polystyrol befaßt.