

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 10. Mitt.:

Moleküldimensionen von Vinyon N

Von

J. Schurz, G. Warnecke und Th. Steiner*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1960)

Es werden Lichtstreuungsmessungen an Vinyon N in Dimethylformamid (DMF) beschrieben, sowie eine Methode, aus der Depolarisation der Streustrahlung die Anisotropie der Teilchen zu berechnen und ihren Einfluß auf die Auswertung der Lichtstreuungsmessungen zu eliminieren. Ferner werden Viskositätsmessungen nach dem Knäuelmodell sowie nach dem Ellipsoidmodell ausgewertet. Aus allen diesen Daten wird die Verknäuelung ermittelt, und es wird gefunden, daß das Vinyon N-Molekül in DMF ein recht kompakter Knäuel ist mit der Persistenzlänge 27 Å und mit negativer Eigenanisotropie der Grundeinheit.

Einleitung

Vor längerer Zeit haben wir an Vinyon N in DMF (Dimethylformamid) osmometrische und viskosimetrische Messungen vorgenommen¹. Kürzlich wurden auch Lichtstreuungsmessungen durchgeführt² und wir wollen nun in dieser Arbeit die erhaltenen Resultate benutzen, um die Moleküldimensionen zu ermitteln, wobei sich einige Besonderheiten für das Vinyon N-Molekül ergeben werden. Von anderen Arbeiten über diesen Gegenstand sind uns nur die Untersuchungen von G. Prati³ bekanntgeworden, der an Lösungen dieser Substanz in Aceton osmometrische und auch

* South African Industrial Cellulose Corp., Umkomaas, Natal, Südafrika.

¹ J. Schurz, Th. Steiner und H. Streitzig, Makromol. Chem. **23**, 141 (1957).

² G. Warnecke, Diss. Univ. Graz 1959.

³ G. Prati, Ric. Sci. **23**, 1975 (1953); Gazz. Chim. Ital. **85**, 757 (1955); Ann. Chim. [Roma] **47**, 40 (1957).

Sedimentationsmessungen durchführte. Er erhält folgende Werte: part. spezif. Volumen $V = 0,75$; Sed. Konst. $s_0 = 1,19 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,66}$, Diff. Konst. $D_0 = 1,2 \cdot 10^3 \cdot M^{-0,4}$ und schließt daraus, daß es sich bei den Molekülen um kompakte Bälle handelt. Aus den osmotischen Messungen erhält er für die Konstanten der *Staudinger-Mark-Houwink-(StMH-)*-Gleichung $K = 3,8 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,68$. Wir erhielten für Aceton $K = 1 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,83$. Für die Uneinheitlichkeit des unfraktionierten Materials erhält er $M_v/M_n = 1,72$, was mit der Formel von *Flory* $M_v/M_n = \{(1 + a) \cdot \Gamma(1 + a)\}^{1/a}$ recht gut übereinstimmt. Wir finden für M_w/M_n wesentlich höhere Werte. Nach der obigen Formel ergäbe sich für unser a $M_v/M_n = 1,92$. Die Unterschiede zu unserer Arbeit dürften darauf zurückzuführen sein, daß *Prati* die Dynel-Stapelfaser untersuchte, wir jedoch den Rohstoff „Vinyon N resin“. Bekanntlich ist aber die Faser in ihrer Herstellung mancher Nachbehandlung unterworfen, meist unter Anwendung von Hitze. Bei der Empfindlichkeit der Acrylderivate gegen Hitzebehandlung (Vernetzung, Abbau) ist der gefundene Unterschied durchaus erklärliech. Besonders auffällig ist z. B., daß für das unfraktionierte Produkt von *Prati* ein wesentlich niedrigeres osmotisches Molekulargewicht gefunden wurde als von uns (44700 gegen 74000); bei der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ ist der Unterschied geringer (0,8 gegen 1,2). Es könnte sein, daß einerseits in *Pratis* Produkt ein gewisser Abbau erfolgte, andererseits auch eine Vernetzung; diese könnte erklären, warum sein a -Wert viel näher an dem Wert für undurchspülte Knäuel liegt als unserer. *Prati* hat seine M_v -Werte berechnet, nachdem er für die Fraktionen fand $M_v/M_n \sim 1$. Leider hat er keine direkten Messungen von M_w angegeben.

Als Moleküldimensionen pflegt man im allgemeinen ein Maß für die mittlere Ausdehnung des Moleküls anzugeben (D) sowie ein Maß für die Verknäuelungsfähigkeit. Aus Lichtstreuungsmessungen kann man zunächst jedenfalls ohne Einschränkung durch eine vorgegebene Molekülform den Gyrationsradius R angeben, der für *Gaussche* Knäuel mit dem mittleren quadratischen Endpunktsabstand zusammenhängt nach $R^2 = \bar{h}^2/6$. Den Wert $\sqrt{\bar{h}^2}$ (der für den Knäuel für D steht) kann man auch aus $[\eta]$ nach verschiedenen Viskositätstheorien berechnen. Als Maß für die Verknäuelungsfähigkeit geben wir die Persistenzlänge a an, die gleich dem halben statistischen Kettenelement A_m von *Kuhn* ist und die man aus dem mittleren Endpunktsabstand \bar{h}^2 und dem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad P berechnen kann nach:

$$a = \bar{h}^2/2 L$$

$$L = \text{gestreckte Länge} = P \cdot l_0.$$

In Amerika ist es üblich, hier die effektive Bindungslänge b anzugeben, die man erhält aus $\sqrt{\bar{h}^2} = b \cdot Z^{0,5}$, wobei Z die Zahl der Segmente (Bindungen,

Grundeinheiten) ist. Diese Größen wollen wir also in der vorliegenden Arbeit für Vinyon N in DMF ermitteln.

Lichtstreuungsmessungen

Die Messungen der Lichtstreuung wurden in einem Aminco-Gerät durchgeführt. An diesem Gerät traten einige Mängel auf, daher sind die Resultate nicht als besonders verlässlich zu bezeichnen. Das Brechungssinkrement für Vinyon N in DMF, $(n \cdot dn/dc)^2$ ergab sich zu $1,663 \cdot 10^{-2}$ für 4358 Å, zu $1,39 \cdot 10^{-2}$ für 5461 Å. Die Auswertung der Daten erfolgte nach der bekannten Zimm-Methode, wobei in manchen Fällen geradlinige Kurven erhalten wurden, meist aber gekrümmte. In Abb. 1 sind einige repräsentative Diagramme wiedergegeben. Der Cabannes-Faktor wurde berücksichtigt.

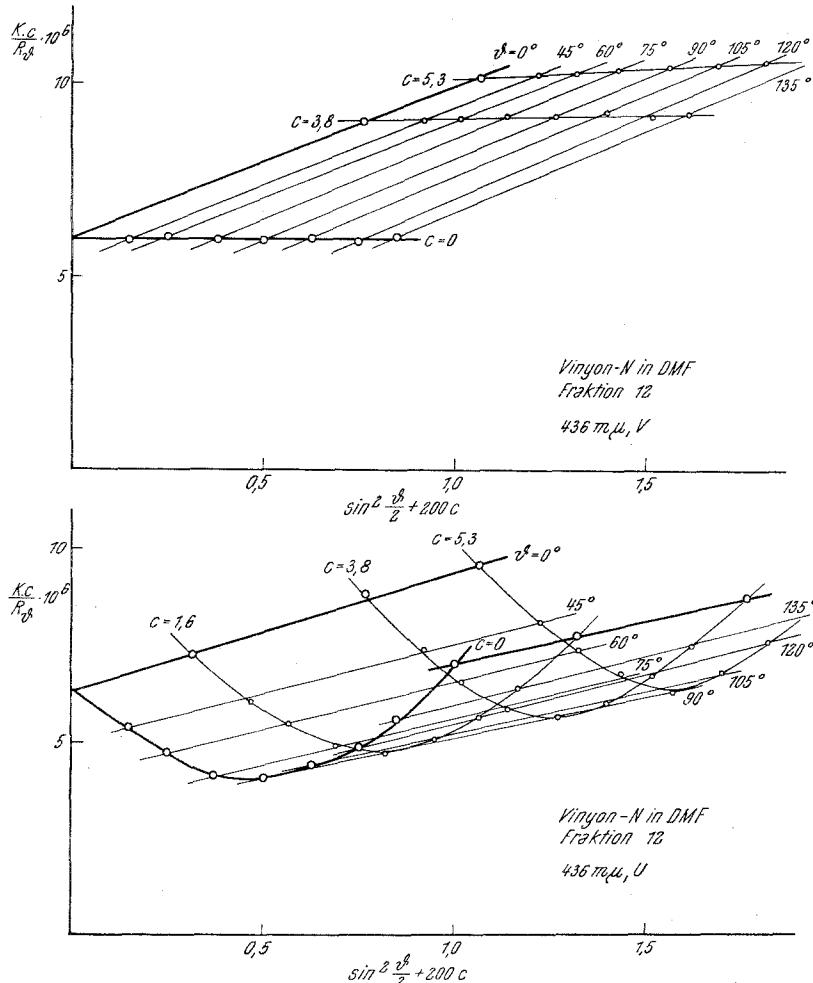


Abb. 1. Zimm-Diagramme von Vinyon N in Dimethylformamid

Naturgemäß erschien hier besonders die Ermittlung der Moleküldimension unsicher; sie wurde dennoch sowohl aus der Anfangssteigung der $c=0$ -Kurve als auch aus der Asymmetrie (für Knäuel) durchgeführt. Gemessen wurde mit den beiden Wellenlängen 4350 und 5461 Å, und zwar meist mit unpolarisiertem und mit vertikal polarisiertem Primärlicht. Wenn man aus den Messungen, die beträchtliche Schwankungen aufweisen, die unplaublichen aussondert und die übrigen mittelt, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Werte. Die Daten für $[\eta]$ und M_{0sm} sind unserer früheren Arbeit entnommen.

Tabelle 1

| Frakt. | $[\eta]$ | M_{LSt} | M_{0sm} | $D = \sqrt{\bar{h}^2}$ | M_{LSt}/M_{0sm} |
|----------|----------|-----------|-----------|------------------------|-------------------|
| 6 | 1,64 | 330 000 | 86 000 | 850 | 3,85 |
| 10 | 1,09 | 185 000 | 58 000 | 500 | 3,2 |
| 12 | 0,82 | 167 000 | 42 000 | 470 | 4,0 |
| 13 | 0,74 | 160 000 | 37 000 | 1000? | 4,3 |
| 15 | 0,54 | 90 000 | 26 000 | 750? | 3,65 |
| Unfrakt. | 1,25 | 270 000 | 74 000 | 710 | 3,4 |

Einige Systemkonstanten: $m_0 = 115$, $l_0 = 5,04$ Å, $b_0 = 1,3$ Å, $Z = 4 \cdot P$,

$$n_{DMF}^{436} = 1,441; \lambda_{DMF}^{436} = 3300 \text{ Å}$$

m_0 : Mol.-Gew. der Grundeinheit.

l_0 : projizierte Länge der Grundeinheit.

b_0 : Länge einer Bindung.

Z : Zahl der Bindungen.

Zunächst erscheint hier der Wert M_{LSt}/M_{0sm} jedenfalls zu groß. Er sollte den Wert 2, wie er aus der wahrscheinlichsten Verteilung erhalten wird, nicht wesentlich überschreiten.

Trägt man D in doppeltlogarithmischer Darstellung gegen M auf (Abb. 2), so kann man durch die Punkte eine Gerade legen, deren Neigung zu 0,84 gefunden wird. (Die Punkte der Frakt. 13 und 15 fallen heraus.) Für Gaußsche Knäuel sollte die Neigung 0,5 sein; die Vergrößerung würde man interpretieren mit der einer anderen Statistik sowie Wirkung des ausgeschlossenen Volumens, das zu einer Aufweitung führt. Ferner kann man aus derselben Auftragung die effektive Bindungslänge b ermitteln, da $\sqrt{\bar{h}^2} = D = b \cdot Z^\alpha$ mit $Z = 4P$. Sie ergibt sich zu $b = 0,08$ Å, während die theoretische Bindungslänge $b_0 = 1,3$ Å ist. Nun muß die effektive Bindungslänge stets größer

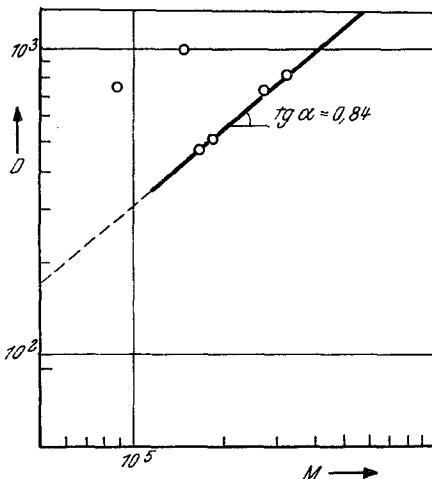


Abb. 2.
Die Knäueldimension D aus Lichtstreuungsmessungen als Funktion des Molekulargewichtes

sein als die theoretische, der erhaltene Wert für b ist also undiskutabel. Wir sehen jedenfalls, daß wir auf diese Daten nicht unsere Knäuelstatistik ohne weiteres anwenden dürfen.

Die Form der Lichtstreuungskurven läßt vermuten, daß hier eine bemerkbare Depolarisation auftritt. Die Messung zeigte auch tatsächlich, daß bei 90° eine merkliche Horizontalkomponente vorhanden war. Es galt also, diese Depolarisation zu erfassen, was auf dem nachfolgend beschrittenen Wege näherungsweise möglich war.

Die Ermittlung der Anisotropie aus der Depolarisation

Das Vorhandensein einer Depolarisation läßt schließen, daß wir es mit anisotropen Teilchen zu tun haben. *Horn, Benoit* und *Oster*⁴ haben die einzelnen Komponenten für anisotrope Stäbchen berechnet. Wenn wir aus diesen Angaben die reziproke relative Streuintensität $1/P_g$ berechnen nach $P_g = V_v + H_h + 2 H_v$, mit dem Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$ multiplizieren und gegen $\sin^2 \vartheta/2$ auftragen, so erhalten wir in der Tat dieselbe Kurvenform wie bei unseren Messungen an Vinyon N. Das gab den Anlaß zum Versuch, aus den Streukurven die Anisotropie der Teilchen zu ermitteln (wie üblich bezeichnet der Großbuchstabe die Streulichtkomponente, der Index den Polarisationszustand des Primärlichtes; also z. B. H_u die Horizontalkomponente des Streulichtes bei unpolariertem Primärlicht).

Bei isotropen Teilchen müssen die Komponenten H_v und H_u Null sein. Sind die Teilchen anisotrop, so liegen die induzierten Dipole nicht mehr in der Richtung des eingestreuten Feldes, sondern sind um einen Winkel verdreht. Bei kleinen anisotropen Teilchen werden die Komponenten V_h , H_v und H_h alle in gleicher Größe auftreten, jedoch jedenfalls klein gegen V_v sein.

Bei isotropen, aber mit der Wellenlänge vergleichbaren Teilchen kann durch Quadrupolstreuung auch die horizontale Komponente in 90° gestreut werden. Sind diese Teilchen noch anisotrop, so addieren sich die Effekte, und die Komponente H_h wird beachtlich hoch werden. In unseren Lösungen spielt die Formanisotropie keine Rolle, da der Brechungsindexunterschied zwischen Molekül und Lösungsmittel klein ist; daher wird im wesentlichen die Eigenanisotropie der Moleküle bestimmt sein. Eine solche ist nach dem chemischen Bau des Vinyon N auch zu erwarten. Fassen wir das Gesagte zusammen, so ergibt sich:

Kleine isotrope Teilchen: $H_v = V_h = H_h = 0$; $V_v \neq 0$.

Kleine anisotrope Teilchen: $H_v = V_h = H_h \neq 0$, aber $< V_v$.

Große isotrope Teilchen: $H_v = V_h = 0$, $H_h \neq 0$.

Große anisotrope Teilchen: $H_h > H_v = V_h \neq 0$.

Für das Aminco-Gerät standen leider nicht genügend Behelfe zur Verfügung, so daß wir nur H_u , V_u und U_v , U_h messen konnten, die mit den obigen in bekannter Weise verknüpft sind.

Für den Knäuel geht die Anisotropie δ nach folgender Formel: $\delta^2 = \delta_0^2/N$, wobei N Reste mit der Anisotropie δ_0 angenommen werden. Für große N sollte sich also die Anisotropie herausmitteln, und der Gaußsche Knäuel

⁴ P. Horn, H. Benoit und G. Oster, J. Chim. Phys. **48**, 530 (1951).

sollte keinerlei Anisotropie zeigen. Leider liegt eine Theorie der Lichtstreuung von anisotropen Teilchen nur für Stäbchen vor. Obwohl nun die Vinyon N-Lösungen sicher nicht den Stäbchen entsprechen, mußten wir diese Theorie anwenden. Um *Gauss-Knäuel* handelt es sich beim Vinyon N offenbar schon deshalb nicht, weil eine Anisotropie auftritt.

Der Weg, wie wir aus den Meßwerten die Anisotropie ermittelten, soll hier nur skizziert werden, eine genaue Beschreibung wird anderswo gegeben². Wir betrachten also jedenfalls die Anisotropie $\delta = (\alpha - \beta)/(\alpha + 2\beta)$, wobei α die Längs-, β die Querpolarisierbarkeit angibt. Die genannte Theorie liefert nun für die Komponenten V_v , $H_h = V_h$ und H_v Ausdrücke, in denen als Parameter δ , L/λ' als Stäbchendimension und der Abbeugungswinkel ϑ vorkommen. Da wir mit unserem Instrument nicht alle Komponenten messen konnten, beschritten wir folgenden Weg. Zunächst wurde H_v als Funktion von ϑ für die Parameter δ und L/λ' berechnet. Als Grenzwert für sehr kleine Teilchen oder Winkel erhält man $H_v = 3/5 \delta^2$, das wird für isotrope Stäbchen gleich 0. Ferner wird V_v gegen x ($x = 2\pi L/\lambda' \cdot \sin \vartheta/2$) mit δ als Parameter aufgetragen. Wieder erhält man als Grenzwert für $x \rightarrow 0$ $V_v = 1 + 4/5 \delta^2$, also für $\delta = 0$ $V_v = 1$. Man erhält schließlich für jedes δ eine Kurvenschar mit ϑ als Parameter. Für sehr kleine Teilchen reduziert sich die gesamte Streuintensität zu dem Ausdruck:

$$P_\vartheta = 1 + 13/5 \cdot \delta^2 + (1 + 1/5 \cdot \delta^2) \cdot \cos^2 \vartheta.$$

Für $\delta = 0$ geht dieser Ausdruck in den bekannten Polarisationsfaktor über. Man ersieht daraus schon, daß bei der Extrapolation im *Zimm*-Diagramm ein falsches Molekulargewicht herauskommt, wenn man eine vorhandene Asymmetrie nicht beachtet; es muß nämlich das gefundene M noch durch den Faktor $(1 + 7/5 \cdot \delta^2)$ dividiert werden, wenn man die Moleküle als anisotrope Stäbchen betrachten darf.

Weiters wurde nun die Depolarisation $\rho_u = H_u/V_u$ (die allein wir messen konnten) in Abhängigkeit von L/λ' berechnet und aufgetragen. Man erhält für positives δ monoton fallende, für negatives δ monoton steigende Funktionen. Daraus kann man durch Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen bereits das Vorzeichen der Anisotropie feststellen. Für Vinyon N erhielten wir nach dieser Methode ein negatives δ , was auch durch Kurvenvergleich bestätigt wurde. Die Depolarisationswerte wurden stets auf $c = 0$ extrapoliert.

Für die Bestimmung der Anisotropie wurde nun zunächst der Quotient P der vertikal polarisierten Komponente und des gesamten Steulichtes bei 90° gebildet und in Abhängigkeit von der Teilchengröße aufgetragen. Er ist von der Teilchengröße fast unabhängig, die Werte bei beliebigem L/λ' unterscheiden sich wenig vom Grenzwert für $x \rightarrow 0$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} P = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{V_v + H_v}{V_v + H_h + 2H_v} = \frac{5 + 7 \delta^2}{5 + 13 \delta^2}$$

Somit kann δ aus den experimentellen Werten von P näherungsweise ermittelt werden. Nun kann man die Asymmetrie Z als Funktion von δ und L/λ' angeben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Korrektur der Molekulargewichte macht, wie man sieht, sehr viel aus. Da nun unsere δ -Werte nicht sehr genau sind, wird man auch die korrigierten Molekulargewichte, wie sie in Tab. 2 in Spalte 4 enthalten

Tabelle 2

| Frakt. | M_{osm} | $\bar{\nu}$ | $M_{\text{LSt. korr.}}$ | $D_{\text{anis. St.}}$ | M_w/M_n |
|----------|------------------|-------------|-------------------------|------------------------|-----------|
| 6 | 86 000 | — 0,78 | 220 000 | 600 | 1,86 |
| 10 | 58 000 | — 0,54 | 130 000 | 400 | 2,25 |
| 12 | 42 000 | — 1,0 | 70 000 | 430 | 1,67 |
| 13 | 37 000 | — 1,1 | 60 000 | 880 | 1,63 |
| 15 | 26 000 | — 1,0 | 37 000 | 670 | 1,42 |
| Unfrakt. | 74 000 | — 0,26 | 200 000 | 700 | 2,7 |

sind, mit Vorsicht betrachten müssen. Schließlich sind in Spalte 5 noch die Moleküldimensionen eingetragen, die man erhält, wenn man mit dem

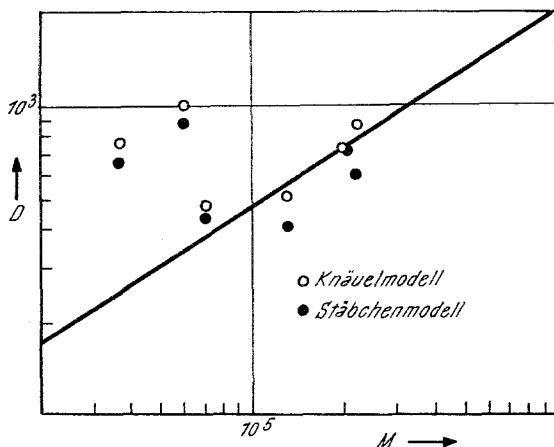


Abb. 3. Die Knäueldimension D aus Lichtstreuungsmessungen, nach Anbringung der Asymmetriekorrektur, als Funktion des Molekulargewichtes

Stäbchenmodell rechnet. Allerdings trifft das Stäbchenmodell sicher nicht zu und kann daher bestenfalls für die niedrigen Molekulargewichte als grobe Näherung gelten. Übrigens finden wir auch hier wieder, daß bei den Fraktionen 13 und 15 sehr große Moleküldimensionen erhalten werden, die von den gemessenen großen Unsymmetrien herrühren. Sie kommen schon in Bereiche, die der gestreckten Länge vergleichbar sind. In Abb. 3 haben wir nun wieder die Moleküldimensionen D aus Tab. 1 gegen die korrigierten Werte von M doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Punkte streuen beträchtlich. Wir erhalten ein a von 0,62, also einen Wert, der vom Gaußschen Knäuel nicht weit entfernt ist. Für die effektive Bindungs-länge b ergibt sich allerdings wiederum ein unbrauchbarer Wert, nämlich 0,08 Å. Das zeigt, daß zwar offenbar das Stäbchenmodell eine genügend brauchbare Näherung darstellt, um die Anisotropie abzuschätzen und damit das Molekulargewicht zu korrigieren, daß aber nun die für den Knäuel abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten nicht mehr zutreffen und daher die Er-

mittlung der Moleküldimensionen nicht mehr auf dem üblichen Wege möglich ist. Auch die Moleküldimensionen aus dem Stäbchenmodell ergeben Werte, denen man kein allzu großes Gewicht beimessen darf; sie sind in Abb. 3 eingetragen; wie man sieht, ist ihre Streuung so stark, daß man keine Gerade durchlegen kann.

Unvollständige Knäuel

Man weiß seit langem, daß sowohl das starre Stäbchen als auch der Gaußsche Knäuel Grenzformen sind und die wahren Gestalten der Knäelmoleküle dazwischen liegen. Wir haben es also mit sogenannten unvollständigen oder nicht-Gaußschen Knäueln zu tun, bei denen die Statistik natürlich abgeändert erscheint.

Leider gibt es noch keine strenge Rechnung für diesen Fall. *Benoit* und *Doty*⁵ weisen darauf hin, daß jedenfalls für alle Gestalten zunächst aus den Lichtstreuungskurven der Gyrationsradius R erhalten wird; das Problem ist also, aus ihm die Moleküldimension D (d. h. den quadratischen mittleren Endpunktsabstand $\sqrt{\bar{h}^2}$) zu ermitteln. Für die aliphatische Kette mit freier Rotation ergibt sich (*Eyringsche Formel*):

$$R^2 = b^2 \cdot \frac{N}{6} \cdot \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad N: \text{Zahl der Glieder von der Länge } b \\ \alpha = \cos(\pi - \varphi): \text{Winkel eines Gliedes mit der Verlängerung des Vorigen} \\ \varphi: \text{Valenzwinkel}$$

woraus man als Grenzwert für den Gaußschen Knäuel erhält: $R^2 = \bar{h}^2/6$. Mit dem Persistenzmodell (a : Persistenzlänge):

$$\bar{h}^2 = 2La - 2a^2(1 - e^{-(L/a)}) = 2La - 2a^2 + 2a^2e^{-(L/a)} \\ \text{oder mit } x = L/a: \bar{h}^2/a = 2x - 2(1 - e^{-x})$$

Daraus kann man R ausrechnen: $R^2/a^2 = (x/3) - 1 + (2/x) - (2/x^2) \cdot (1 - e^{-x})$. Untersucht man Proben von verschiedenem Polymerisationsgrad, so kann man bei hohen Werten von P , bei denen Gaußsches Verhalten herrscht, einen konstanten Endwert von R , nämlich R_0 bestimmen. Bildet man nun den Quotienten aus den Gyrationsradien bei niedrigem P und dem für Gaußsche Knäuel, also R^2/R_0^2 , so wird dies eine Funktion von N bzw. P sein, dergestalt, daß es von Werten unter 1 im nicht Gaußschen Gebiet bis zu 1 im Gaußschen Gebiet ansteigt. Man kann hier also prüfen, wann die Gaußsche Statistik erfüllt ist. Für Cellulosenitrat ist dies nach Messungen von *Doty* et al. bei $P \sim 500$ der Fall.

*Peterlin*⁶ hat auf der Basis einer Arbeit von *Kratky* und *Porod*⁷ theoretische Streukurven für unvollständige Knäuel berechnet, indem er die Persistenzlänge in die Streuformel einführte. Er erhält somit Streukurven,

⁵ H. Benoit und P. Doty, J. Phys. Chem. **57**, 958 (1953).

⁶ F. Peterlin, J. Polym. Sci. **10**, 425 (1953); Makrom. Chem. **9**, 244 (1953); Coll. Czech. Chem. Comm. Sonderheft „Internat. Sympos. Macromol. Chem.“ **22**, 84 (1957).

⁷ O. Kratky und G. Porod, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949).

die gegenüber denen für *Gauss'sche* Knäuel eine Krümmung nach unten aufweisen; sie liegen zwischen den Grenzfällen des Stäbchens ($a = \infty$, $\beta = 180^\circ$ — Valenzwinkel = 0) und des Knäuels mit Irrflugstatistik ($\beta = 90^\circ$, $\cos \beta = 0$, $a = b$ wenn $a = b/(1 - \cos \beta)$). Auch die Bestimmung der Moleküldimensionen aus der Asymmetrie wird modifiziert. Weiters weist *Peterlin* darauf hin, daß für die nicht-*Gauss'sche* Statistik der Zusammenhang zwischen Moleküldimensionen und Zahl der Kettenglieder abweichend von der *Gauss'schen* Statistik jedenfalls gefunden wird zu: $\bar{h}^2 = b_0^2 \cdot Z^1 + \epsilon$ wobei für *Gauss'sche* Knäuel $\epsilon = 0$. Damit wird der Zusammenhang zwischen Gyrationsradius und Moleküldimension

$$\bar{h}^2 = (2 + \epsilon)(3 + \epsilon) R^2,$$

was für den *Gauss'schen* Fall mit $\epsilon = 0$ wieder in $\bar{h}^2 = 6 R^2$ übergeht.

Ferner wäre noch darauf hinzuweisen, daß auch der Effekt des ausgeschlossenen Volumens den Zusammenhang zwischen D und Z verändert. Diesen Effekt, der übrigens auch für große Z -Werte auftritt, kann zunächst erfaßt werden dadurch, daß man an der rechten Seite einen Korrekturfaktor anbringt nach⁵:

$$\bar{h}^2 = b^2 \cdot Z (1 + kZ^{0.5}) \text{ bzw. } R^2 = (Z b^2/6) (1 + 24/35 \cdot kN^{0.5})$$

wobei k eine Konstante ist, die 0 oder positiv sein kann. *Wall* und Mitarbeiter⁸ haben unter Vereinfachungen Werte für \bar{h}^2 als Funktion von Z berechnet unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens. Für 800 Schritte (n) erhielten sie die Beziehungen

$$\begin{aligned}\bar{h}^2 &= 0,8 \cdot n^{1.5} \text{ (2-dimensional) und} \\ \bar{h}^2 &= 1,4 \cdot n^{1.18} \text{ (3-dimensional)}\end{aligned}$$

Wir müßten nun jedenfalls zunächst versuchen, für Vinyon N voraussetzungsfrei den Gyrationsradius R zu ermitteln. Das geschieht entweder aus der Neigung der $c = 0$ -Linie in einer Auftragung von $1/P_9$ gegen $\sin^2 \vartheta/2$ (*Zimm-Diagramm*), oder aus der Anfangssteigerung der *Guinier-Auftragung*, also $\ln P_9$ gegen $\sin^2 \vartheta/2$. Die entsprechenden Formeln lauten:

$$\text{Anfangsneigung (Guinier)} = K \cdot R^2 \text{ mit } K = (16 \pi^2)/(3 \lambda'^2)$$

$$\text{Anfangsneigung (Zimm)} = (K \cdot R^2)/M$$

In der *Zimm-Auftragung* tritt noch das Molekulargewicht auf, da hier Absolutintensitäten betrachtet werden, während es sich bei der *Guinier-Auftragung* um relative Werte handelt.

Wenn wir nun für Vinyon N diese Auftragung ausprobieren, so sehen wir, daß die Winkelabhängigkeit der $c = 0$ -Linie so gering ist, daß meist keine Neigungskonstante bestimmt werden kann. Für die unfractionierte Probe *Z. P.* ergab die Darstellung in der von *Peterlin* vorgeschlagenen Weise als $1/P$ gegen $\log \sin^2 \vartheta/2$ eine Kurve mit so schwacher Neigung, daß sie mit keiner der theoretischen Streukurven verglichen werden konnte.

⁸ *F. T. Wall* und *J. J. Erpenbeck*, *J. Chem. Phys.* **26**, 1742 (1957); **27**, 186 (1957); **30**, 634 (1959). Vgl. auch *J. Hermans jr.*, Diss. Univ. Leiden 1958.

Dies läßt darauf schließen, daß es sich hier um sehr kleine Teilchen handelt, denn bekanntlich tritt bei solchen keine Interferenz und damit keine Winkelabhängigkeit der Streuung auf. Immerhin sollte dies erst der Fall sein, wenn die Teilchendimension etwa 1/20 bis 1/10 der Wellenlänge ist. Für $\lambda = 4360 \text{ Å}$, also λ' in DMF = 3300 Å, sollten also die Teilchen maximal 330 Å Teilchendimension haben.. In diesen Lichte erscheinen nun natürlich auch die gemessenen Asymmetrien zu groß und müssen als fraglich gelten. Die D -Werte, die wir daraus berechnet haben, dürfen daher nicht unbedingt signifikant sein. Wir werden noch andere Methoden heranziehen müssen, um zu Aussagen über die Teilchendimensionen zu kommen.

Viskosität und Molekulargewicht

Wir können nun versuchen, aus den Meßwerten für M_{Lst} die StMH-Gleichung aufzustellen. In Abb. 4 ist die $\log [\eta]/\log M$ -Darstellung auf-

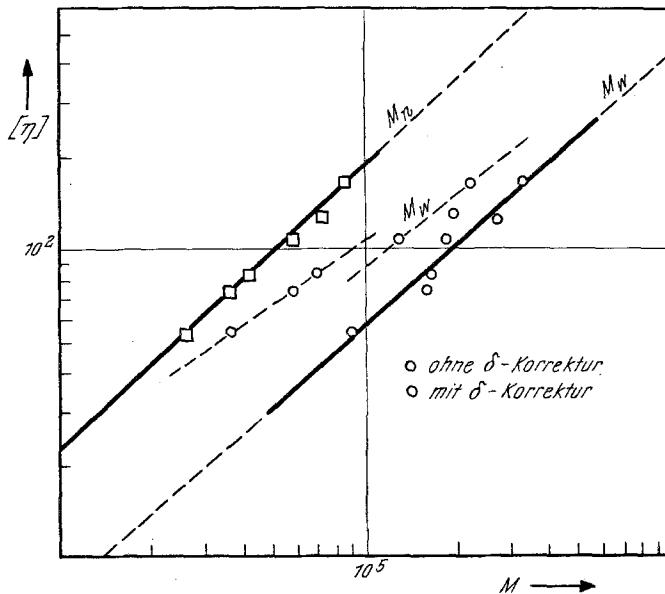


Abb. 4. Die Grenzviskositätszahl als Funktion des Molekulargewichtes

getragen. Zunächst sehen wir, daß die Werte für M_{Lst} aus Tab. 1 sich recht gut durch eine Gerade darstellen lassen, deren Konstanten sind: $a = 0,87$ und $K = 7,7 \cdot 10^{-6}$. Im Vergleich zu den Konstanten, die wir aus osmotischen Messungen erhielten, nämlich $a = 0,92$ und $K = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ (die Werte sind in Abb. 4 ebenfalls eingezeichnet), erscheinen hier vor allem die M -Werte viel zu groß, wie man auch aus den Zahlen für M_w/M_n in Tab. 1 sieht, die bis zu 4 ansteigen, während die wahrscheinlichste Verteilung maximal 2 erlaubt. Tragen wir in Abb. 4 die Werte

auf, wie wir sie nach Korrektur für die Depolarisation erhalten, so erhalten wir nun M -Werte vernünftiger Größenordnung, doch können die Punkte nicht mehr durch eine Gerade dargestellt werden, vielmehr hat man den Eindruck, daß 2 verschiedene Gerade nötig sind, um den Verlauf darzustellen. Der Meßpunkt für die unfaktionierte Probe liegt deutlich zu niedrig. Dagegen sieht man nun im Verhältnis M_w/M_n aus Tab. 2 deutlich, wie die unfaktionierte Probe sehr uneinheitlich ($M_w/M_n = 2,7$) ist, während — abgesehen von Frakt. 10 — die Werte der Fraktionen mit fallendem Molekulargewicht von 1,86 auf 1,42 abfallen, was durchaus der Erwartung entspricht. Nach der Formel von Flory: $M_v/M_n = [(1+a) \cdot \Gamma(1+a)]^{1/a}$ erhalten wir für die Frakt. 12—15 mit $a = 0,66$ für $M_v/M_n = 1,52$, für die Frakt. 6 und 10 mit $a = 0,75, 1,89$. Diese Werte stimmen mit den gemessenen für M_w/M_n einigermaßen überein. Jedenfalls muß man feststellen, daß die Lichtstreuungswerte zu sehr schwanken und mit zu großen Unsicherheiten behaftet sind — auch die Korrektur für die Depolarisation konnte dies nicht beseitigen, obwohl sie die M -Werte in die richtige Größe brachte — so daß die Aufstellung einer StMG-Gleichung nicht sinnvoll erscheint und wir nur die mit den osmotischen Werten geeichte als verlässlich betrachten können.

Moleküldimensionen aus der Viskosität

Da nach all dem Gesagten keine Sicherheit besteht über das Modell, das wir den Vinyon N-Molekülen zugrundelegen müssen, werden wir die Auswertung der Viskositätsdaten sowohl nach dem bestehenden Theorien für Knäuel, als auch für starre Ellipsoide durchführen.

Auswertung nach dem Knäuelmodell

Wir haben unsere Viskositätsmessungen nach drei Methoden ausgewertet, und zwar nach den bekannten Theorien von Debye-Bueche, Flory-Fox und Kirkwood-Risemann-Peterlin. Bekanntlich werden die Zusammenhänge angegeben:

$$\begin{aligned} [\eta] &= \Phi(\sigma) \cdot 4\pi(\bar{h}^2)^{3/2}/3M && \text{Debye-Bueche (DB),} \\ [\eta] &= \Phi \cdot (\bar{h}^2)^{3/2}/M && \text{Flory-Fox (FF),} \\ \sqrt{\bar{h}^2} &= 1,39 \cdot 10^{-8} (\cot \alpha)^{1/3} \cdot M^{1/2} && \text{Kirkwood-Riseman-Peterlin (KRP),} \\ \text{mit } M/[\eta] &= k + \alpha \cdot M^{1/2} \end{aligned}$$

wobei $\Phi(\sigma)$ die hydrodynamische Widerstandsfunktion nach DB ist, die als Funktion von a (der StMG-Gleichung) tabelliert vorliegt, während Φ die universelle Konstante nach FF darstellt. Es ergaben sich nach diesen Theorien die in Tab. 3 zusammengestellten Werte, wobei für die einzelnen Meßgrößen der obigen Formeln folgende Werte genommen wurden:

$\Phi(\sigma)$ nach DB: 0,28 für DMF, 0,62 für Aceton.

Φ nach FF: $2,1 \cdot 10^{23}$.

α nach KRP: 1,42 für DMF, 0,83 für Aceton.

Tabelle 3. $\sqrt{\bar{h}^{-2}}$

| M_n | $[\eta]$ g/ml | DB | | FF | | KRP | |
|---------|------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| | | DMF | Acet. | DMF | Acet. | DMF | Acet. |
| 100 000 | 181 | 248 | 171 | 442 | 396 | 487 | 410 |
| 82 000 | 150 | 219 | 152 | 388 | 350 | 448 | 374 |
| 52 000 | 100 | 164 | 115 | 291 | 265 | 355 | 299 |
| 16 000 | 038 | 80 | 55 | 142 | 129 | 197 | 165 |
| 74 000 | 125 | 199 | 145 | 345 | 330 | 418 | 351 |

Wie man sieht, sind die Werte für Aceton stets kleiner; also ist jedenfalls in Aceton das Molekül stärker verknäult oder, hydrodynamisch gesprochen, weniger durchströmt. Ferner bemerkte man, daß die Werte nach DB wesentlich kleiner sind als die nach den anderen Theorien. Das ist auch verständlich, denn sowohl aus der Theorie selbst als auch aus ihrer Anwendung weiß man, daß die DB-Theorie vernünftige Resultate gibt für recht wenig durchströmte Knäuel, bei denen das a der StMH-Gleichung nahe an 0,5 ist, jedoch zu kleine Werte für die Moleküldimension liefert, wenn sich die Moleküle dem frei durchströmten Knäuel nähern, also a gegen 1 geht. Nun fanden wir für Vinyon N das a ziemlich hoch, und daher fallen die $\sqrt{\bar{h}^2}$ -Werte nach DB auch so niedrig aus. In Abb. 5 haben wir die so berechneten $\sqrt{\bar{h}^2}$ -Werte für DMF gegen M in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen; die Steigungen sind stets größer als 0,5, und zwar für die DB- und FF-Theorie 0,64, für die KRP-Theorie 0,53. Doch kann man diesen Werten wohl nicht sehr viel Gewicht beimessen, da ja schon in den verwendeten Viskositätstheorien Annahmen über die Knäuelstatistik im Sinne einer Gauss-Statistik stecken.

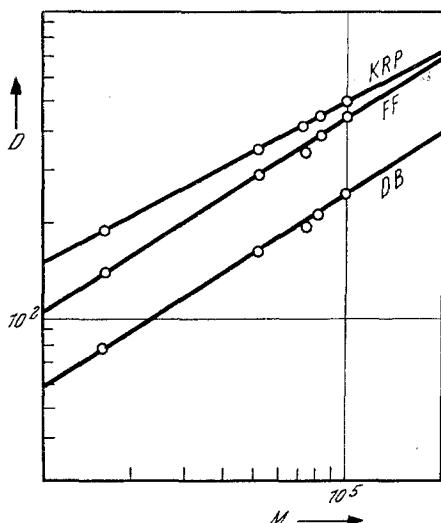


Abb. 5. Die Knäueldimension $D (= \sqrt{\bar{h}^2})$, aus der Grenzviskositätszahl berechnet, als Funktion des Molekulargewichtes

konstanten sind stets größer als 0,5, und zwar für die DB- und FF-Theorie 0,64, für die KRP-Theorie 0,53. Doch kann man diesen Werten wohl nicht sehr viel Gewicht beimessen, da ja schon in den verwendeten Viskositätstheorien Annahmen über die Knäuelstatistik im Sinne einer Gauss-Statistik stecken.

Auswertung nach dem Ellipsoidmodell

Für diese Auswertung verwenden wir die von Simha angegebene Formel für die Grenzviskositätszahl von starren Rotationsellipsoiden als Funktion des Achsenverhältnisses f :

$$[\eta]_v = \frac{f^2}{15(\ln 2f - 3/2)} + \frac{f^2}{5(\ln 2f - 1/2)} + \frac{14}{15}.$$

Der Wert von $[\eta]_v$ ist hier bezogen auf die Volumskonzentration; um ihn zu erhalten, müssen wir unser übliches $[\eta]$ (in g/ml) noch durch das partielle spezifische Volumen des Gelösten \bar{V}_2 dividieren: $[\eta]_v = [\eta]/\bar{V}_2$. Der Wert von \bar{V}_2 errechnet sich aus Dichtemessungen bei den verwendeten niedrigen Konzentrationen zu 0,69. Nun können wir aus der in Kurvenform vorliegenden Gleichung nach Simha die zu unseren gemessenen $[\eta]$ -Werten gehörigen Achsenverhältnisse f ablesen und hierauf wiederum aus diesen und dem aus \bar{V}_2 und M_n bekannten Volumen eines Moleküls die Molekülausdehnung, also hier die längere Achse a des Rotations-Ellipsoides, berechnen nach $V = (4 \pi/3) \cdot a^3/f^2$. Wieder sind die Werte dafür in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Länge des Ellipsoides $L_{\text{Ell.}}$ ist $2a$; L ist die gestreckte Länge.

Tabelle 4

| M_n | $[\eta]$ (g/ml) | f | a (Å) | $L_{\text{Ell.}} = 2a$ (Å) | L (Å) |
|---------|-----------------|-----|---------|----------------------------|---------|
| 100 000 | 181 | 63 | 477 | 954 | 4370 |
| 82 000 | 150 | 55 | 410 | 820 | 3590 |
| 52 000 | 100 | 44 | 300 | 600 | 2280 |
| 16 000 | 38 | 22 | 130 | 260 | 700 |
| 74 000 | 125 | 51 | 375 | 750 | 3340 |

$[\eta]_v = [\eta]/\bar{V}_2$ mit $\bar{V}_2 = 0,69$. Die Werte von f sind aus den Kurven von Simha entnommen, wie sie in *Stuart*⁹ wiedergegeben sind. Leider ist dort gerade für unseren Bereich der Maßstab sehr ungünstig, so daß infolge mangelnder Ablesegenauigkeit die f -Werte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Es ist zwar zu bedenken, daß die so erhaltenen $L_{\text{Ell.}}$ -Werte Zahlenmittel sind, während aus Viskositätsmessungen das Viskositätsmittel resultiert, doch würden selbst bei Verwendung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes unter Annahme der Beziehung $M_w/M_n = 2$ die Zahlen für L nur um den Faktor 1,26 vergrößert. Ein Vergleich mit den Werten der Tab. 3 zeigt nun, daß die $L_{\text{Ell.}}$ -Werte aus dem Ellipsoidmodell um etwa das Zweifache zu groß sind. Erstaunlicherweise ergibt sich jedoch beim Vergleich mit den Lichtstreuungsdaten aus Tab. 1 recht gute Übereinstimmung, was wir jedoch in Anbetracht der Unsicherheiten in den D -Werten aus Tab. 1 nicht allzu wichtig nehmen dürfen. Immerhin sind aber die gestreckten Längen L , die in Tab. 4 miteingezeichnet sind, immer noch etwa um das Vierfache höher als die $L_{\text{Ell.}}$ -Werte.

Der Verknäuelungsgrad

Wir wollen den Verknäuelungsgrad als Persistenzlänge a angeben, die wir in allen Fällen formal berechnen als $a = \bar{h}^2/2 \cdot L$. Diese Formel gilt streng nur für den Gaußschen Knäuel mit großer Gliederzahl; wo diese Bedingungen nicht mehr erfüllt sind, gibt uns unser a also die Verknäuelung des Gaußschen Knäuels mit gleichen \bar{h}^2 - und L -Werten an. Zunächst rechnen wir aus den Lichtstreuungsmessungen mit und ohne

⁹ H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II., S. 540.

Anisotropie-Korrektur das a aus, wobei wir L aus den osmotischen Molekulargewichten berechnen ($L = P \cdot l_0$, $P = M/m_0$, $m_0 = 115$, $l_0 = 5,04 \text{ \AA}$). Wir erhalten so die Daten der Tab. 5 (alle Angaben in \AA):

Tabelle 5

| M_n | L | \bar{h}^2_{Kn} | a_{Kn} | $\bar{h}^2_{St, \text{korr.}}$ | a_{St} |
|-------|------|-------------------|----------|--------------------------------|----------|
| 86000 | 3780 | $7,21 \cdot 10^5$ | 95 | $3,6 \cdot 10^5$ | 47,5 |
| 58000 | 2540 | $2,5 \cdot 10^5$ | 49,5 | $1,6 \cdot 10^5$ | 31 |
| 42000 | 1840 | $2,2 \cdot 10^5$ | 60 | $1,85 \cdot 10^5$ | 49,5 |
| 26000 | 1140 | $5,62 \cdot 10^5$ | 248 | $4,5 \cdot 10^5$ | 186 |
| 74000 | 3240 | $5,01 \cdot 10^5$ | 77,5 | $4,9 \cdot 10^5$ | 50,6 |

Nun sind aber diese Zahlen noch insofern falsch, als wir die Mittelwertbildung nicht beachtet haben. Wir erhalten nämlich bei den Lichtstreuungsmessungen für das Molekulargewicht das Gewichtsmittel M_w , für den Gyrationsradius und daher auch für die Moleküldimension $\sqrt{\bar{h}^2}$ jedoch das z -Mittel $\sqrt{\bar{h}_z^2}$; die mitverwendeten osmotischen Molekulargewichte dagegen sind Zahlenmittel M_n . Um die Verknüpfung auszurechnen, müssen wir uns daher in der Beziehung $a = \bar{h}^2/2 L$ auf die gleichen Mittelwerte beziehen. Wir erhalten eine Vorstellung über die Polydispersität unserer Proben, wenn wir die Molekulargewichte aus der Lichtstreuung und aus den osmotischen Messungen vergleichen, wobei wir natürlich die für die Anisotropie korrigierten verwenden müssen. Nehmen wir weiterhin an, daß das Verhältnis $M_z : M_w : M_n$ für unfraktionierte Polymere 3:2:1 ist, wie es sich aus der Rechnung für die wahrscheinlichste Verteilung ergibt, so können wir für unsere unfraktionierte Probe annehmen $M_z : M_n = 3:1$. Für die fraktionierten Proben fanden wir für M_w/M_n Werte um 1,7, wir werden daher für das Verhältnis M_z/M_n den Wert 2,8 annehmen dürfen. Berechnen wir nun mit diesen neuen M_z -Werten wiederum die gestreckten Längen L , und daraus die Persistenzlängen a , so erhalten wir folgende Zahlen (Tab. 6):

Tabelle 6

| P_n | M_z/M_n | \bar{h}_z^2 | L_z | a_{Kn} | a_{St} |
|-------|-----------|-------------------|-------|----------|----------|
| 748 | 2,8 | $7,21 \cdot 10^5$ | 10550 | 34,2 | 17,1 |
| 504 | 2,8 | $2,5 \cdot 10^5$ | 7100 | 17,6 | 11,3 |
| 365 | 2,8 | $2,2 \cdot 10^5$ | 5000 | 22,0 | 19,0 |
| 226 | 2,8 | $5,62 \cdot 10^5$ | 3190 | 8,0 | 70,5 |
| 644 | 3,0 | $5,01 \cdot 10^5$ | 9080 | 27,6 | 27,0 |

Aus den Moleküldimensionen, die wir nach den verschiedenen Viskositätstheorien aus der Grenzviskositätszahl berechnen konnten, haben wir

ebenfalls die Persistenzlänge a ausgerechnet und in Tab. 7 die Werte nach *Kirkwood-Peterlin* sowie *Debye-Bueche* angeführt.

Tabelle 7

| M_n | L | a_{KRP} | a_{DB} |
|---------|------|-----------|----------|
| 100 000 | 4370 | 27 | 14,1 |
| 82 000 | 3590 | 28 | 13,3 |
| 52 000 | 2280 | 28 | 11,8 |
| 16 000 | 700 | 28 | 9,1 |
| 74 000 | 3240 | 27,5 | 12,2 |

Fassen wir nun alle a -Werte zusammen (wobei wir den Wert für $M_n = 26\,000$ aus den Lichtstreuungsmessungen weglassen wollen, da er offensichtlich zu hoch ist, also auf einer Fehlmessung beruht) und nehmen von den Viskositätswerten die nach *KRP* berechneten, so erhalten wir folgende Werte (Tab. 8):

Tabelle 8

| M_n | $a_{LSt, Kn}$ | $a_{LSt, St}$ | a_v, KRP |
|------------------|---------------|---------------|------------|
| 100 000 | | | 27 |
| 86 000 | 34,2 | 17,1 | |
| 82 000 | | | 28 |
| 58 000 | 17,1 | 11,3 | |
| 52 000 | | | 28 |
| 42 000 | 22 | 19 | |
| 16 000 | | | 28 |
| 74 000 | 27,6 | 27 | 27,5 |
| Mittel | 25 | 18,6 | 27,7 |

Erstaunlich ist, daß nach allen drei Methoden für die unfraktionierte Probe ($M_n = 74\,000$) praktisch dieselben Persistenzlängen erhalten werden. Wenn wir aber die Mittelwerte betrachten und dabei den Werten, die wir aus der Lichtstreuung mit Anisotropie-Korrektur nach dem Stäbchenmodell erhielten, weniger Gewicht beimesse, so finden wir auch hier eine recht befriedigende Übereinstimmung, so daß wir im Mittel dem Vinyon N in DMF eine Persistenzlänge von 27 Å zuschreiben können. Doch ist diese Zahl mehr als formales Maß für die Verknäuelung zu betrachten (als Persistenzlänge eines idealen Ersatzknäuels), denn, wie der Vergleich zeigt, sind auch die aus dem Ellipsoidmodell gewonnenen Zahlen größerenordnungsmäßig richtig (vgl. Tab. 1 und 4), und auch die Einführung des Stäbchenmodells in die Lichtstreuung erwies sich zwar als eine grobe, aber nicht sinnlose Näherung. Überdies können wir nichts aussagen über einen Gang von a mit dem Molekulargewicht, wie er bei so

kurzen Ketten bereits zu erwarten wäre; unsere Meßpunkte streuen so stark, daß wir bestenfalls einen Mittelwert für a ermitteln konnten. Als Unsicherheit bleibt immerhin noch bestehen, daß nach der Viskositätstheorie von DB wesentlich niedrigere Werte von a resultieren würden (etwa 12), die wiederum besser zur Auswertung der Lichtstreuungsmessung als anisotrope Stäbchen passen (a etwa 18 für die unfractionierten Proben). Jedoch hat man doch den Eindruck, daß diese Methoden die weniger verlässlichen sind, so daß der Mittelwert von $a = 27 \text{ \AA}$ vorzuziehen sein wird (dem entspricht eine effektive Bindungslänge von $b = 8,4 \text{ \AA}$ nach $a = b^2/2 b_0$; $b_0 = 1,3 \text{ \AA}$).

Dieser Wert paßt auch vernünftig zu den Zahlen, die man für die einzelnen Komponenten von Vinyon N erhielt. Für Polyacrylnitril in DMF wurde aus Viskositätsmessungen nach der Theorie von *Kirkwood-Riseman-Peterlin* ein $a = 25 \text{ \AA}$ erhalten, für Polyvinylchlorid in Dioxan aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen ein a von etwa 11—13 \AA , und schließlich wurde für Polyvinylbromid nach der Röntgen-Kleinwinkelmethode direkt ein a von 10,9 \AA gemessen.

Das Vinyon N-Molekül in Dimethylformamid ist also ein Knäuel, der recht kompakt und starr sowie gut durchspült ist. Die Persistenzlänge ist 27 \AA , und die Grundeinheit hat eine negative Eigenanisotropie.

Den European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.