

Netzwerkbildung von Polyisobutylen in verschiedenen Lösungsmitteln

Von

J. Schurz*, J. Montes-Undurraga und W. Schempp

Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I und Sonderforschungsbereich 41 (Chemie und Physik der Makromoleküle), Technische Hochschule Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1974)

Polyisobutylene Network Formation in Various Solvents

The formation of an entanglement network is studied in moderately concentrated solutions of polyisobutylene in both cyclohexane and toluene by measuring the mass of network strand M_e . A network is found to form distinctly earlier in the good solvent cyclohexane than in the poorer solvent toluene. The equivalent chain element A' , extrapolated to $c = 0$, is found to be 31 Å for cyclohexane and 22 Å for toluene.

1. Einleitung

Das Konzept der Bildung von Verhängungsnetzwerken in mäßig konzentrierten Lösungen von Polymeren hat zu einem recht guten Verständnis dieser Systeme geführt. Die strukturrheologische Behandlung dieses Konzeptes hat es überdies erlaubt Parameter zu ermitteln, die sowohl das vorliegende Netzwerk als auch die geometrischen Eigenschaften der gelösten Moleküle beschreiben¹. Da aus der Theorie der ideal verdünnten Lösungen bekannt ist, daß die Knäuelkonformation von gelösten Molekülen sich stark mit der Güte des Lösungsmittels ändert, darf erwartet werden, daß auch das Einsetzen des Verhängungsnetzwerkes von der Güte des Lösungsmittels abhängt. In thermodynamisch guten Lösungsmitteln sind die Molekülknäuel aufgeweitet und die Bildung des Netzwerkes, also der Übergang von der Partikellösung zur Netzwerklösung, sollte bei geringerem Molekulargewicht erfolgen als in einem thermodynamisch schlechteren

* Neue Anschrift: Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

Lösungsmittel. Mit anderen Worten, das Molekulargewicht der Netzbogen (Netzbogengewicht M_e) sollte eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigen. Dieses interessante Konzept, das zugleich eine kritische Überprüfung der struktureologischen Vorstellungen der Verhängungsnetz-lösung ermöglicht, wurde bisher noch nie getestet. In dieser Arbeit wollen wir einige erste Versuche in dieser Richtung beschreiben. Wir haben zu diesem Zweck kommerzielle Polyisobutylen verschiedenen Molekulargewichtes in zwei sehr verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol und Cyclohexan) aufgelöst und mit Hilfe der Knickdiagramme das Einsetzen des Verhängungsnetzwerkes verfolgt. Die Resultate wurden nach den bekannten Methoden der Strukturreologie von Netzwerklösungen ausgewertet.

2. Substanzen und Meßtechnik

Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polyisobutylen-Proben handelt es sich um handelsübliche Oppanol-Produkte abgestufter Molekulargewichte der Fa. BASF, Ludwigshafen, Deutschland (B 10, B 50, B 100, B 150, B 200 und B 250).

Bei der Herstellung der Lösungen wurde das Polyisobutylen in kleine Stücke geschnitten, in einen 250 ml-Meßkolben gebracht und mit dem jeweiligen Lösungsmittel bedeckt, worauf man zunächst 24 Stdn. quellen ließ. Als Lösungsmittel wurden Toluol und Cyclohexan (Merck, p. A.) verwendet. Nach anschließendem Auffüllen auf 250 ml wurden die Meßkolben an einem Wälzrad befestigt und bei Zimmertemperatur langsam über Kopf gedreht. Die Kolben verblieben so lange am Wälzrad, bis sich eine homogene Lösung gebildet hatte (visuelle Beurteilung), was in Abhängigkeit von Konzentration, Art des Lösungsmittel und Polymerisationsgrad in manchen Fällen mehr als 10 Wochen in Anspruch nahm.

Die Grenzviskositätszahlen wurden mit Hilfe eines konventionellen Ubbelohde-Viskosimeters bei 25 °C ermittelt. Die Aufnahme der Fließkurven erfolgte im Rotationsviskosimeter Rheomat 15 der Fa. Contraves, ebenfalls bei 25 °C, wobei je nach Viskositätsbereich der einzelnen Ansätze das entsprechend günstigste Meßsystem verwendet wurde. In praktisch allen Fällen (mit Ausnahme der Newtonschen Ansätze) wurde eine Korrektur der D -Werte durchgeführt, wobei folgende Formel verwendet wurde²:

$$D_k = D \cdot \left\{ \frac{1 - (Ri/Ra)^{2s}}{s \cdot 1 - (Ri/Ra)^2} \right\}$$

(mit s als der Steigung der Fließkurven im $\log D$ vs. $\log \tau$ -Diagramm).

3. Ergebnisse

3.1 Grenzviskositätszahl und Molekulargewichte

Die für die verschiedenen Polyisobutylen-Proben erhaltenen Grenzviskositätszahlen (GVZ , in ml/g) sind zusammen mit den über die

Tabelle 1

	PIB 10		PIB 50		PIB 100		PIB 150		PIB 200		PIB 250	
	$[\eta]$	M_v	$[\eta]$	M_v	$[\eta]$	M_v	$[\eta]$	M_v	$[\eta]$	M_v	$[\eta]$	M_v
Cyclohexan	41	31 390	200	330 500	449	1 105 000	712	2 200 000	1022	3 940 000	1170	4 616 000
Toluol	23	29 140	108	340 800	230	1 154 000	351	2 282 000	480	3 780 000	-----	-----

SMH-Gleichung der errechneten Molekulargewichte in Tab. 1 zusammengestellt. Die für die Umrechnung benötigten Konstanten wurden einer Arbeit von *Hochberger*³ entnommen, welcher an Polyisobutylen-Lösungen absolute Molekulargewichtsbestimmungen mittels

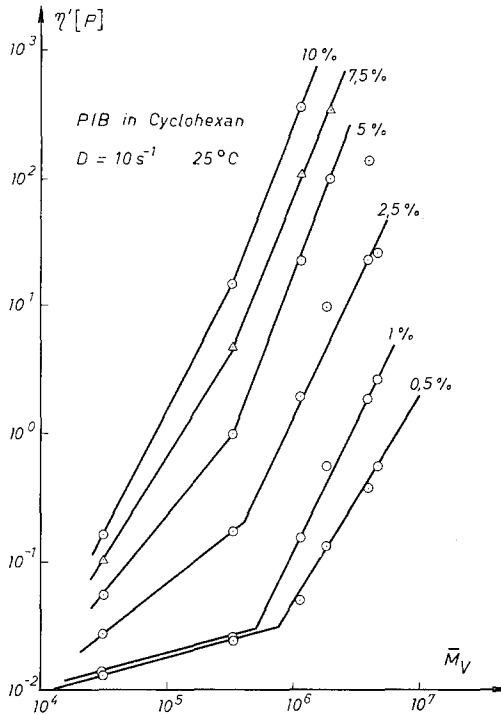


Abb. 1. $\log \eta'_{D=10\text{s}}^{-1}$ als Funktion von $\log M$ für Polyisobutylen in Cyclohexan

Lichtstreuung durchgeführt hatte. Es wurden folgende Konstanten verwendet:

$$[\eta] = 4,01 \cdot 10^{-2} \cdot M_{L,St}^{0,62} \text{ Toluol, } 25^\circ\text{C}$$

$$[\eta] = 4,01 \cdot 10^{-2} \cdot M_{L,St}^{0,67} \text{ Cyclohexan, } 25^\circ\text{C}$$

Für das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen in Cyclohexan und in Toluol ergaben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2

	PIB 10	50	100	150	200
$\frac{[\eta]_{\text{Cyclohexan}}}{[\eta]_{\text{Toluol}}}$	1,74	1,85	1,95	2,02	2,13

Aus diesen Resultaten sieht man zweierlei. Zunächst ist ganz eindeutig, daß Cyclohexan ein wesentlich besseres Lösungsmittel darstellt als Toluol; die Grenzviskositätszahl ist fast doppelt so groß. Das Verhältnis der beiden Grenzviskositätszahlen zeigt einen geringen

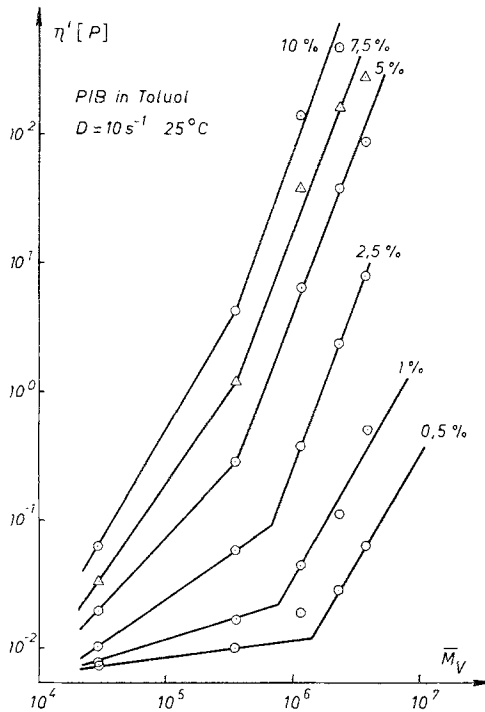


Abb. 2. $\log \eta'_{D=10 \text{ s}^{-1}}$ als Funktion von $\log M$ für Polyisobutylen in Toluol

Gang mit dem Molekulargewicht. Dies ist auch zu erwarten, da ja die Beziehung gelten muß:

$$\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot M^{a_1 - a_2}$$

Für unseren Fall ist $K_1 = K_2$, daher muß das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen $M^{0,02}$ gleich sein. Wie man sich durch Nachrechnen überzeugt, entsprechen die gemessenen Verhältniszahlen sehr genau diesen Werten.

3.2 Knickdiagramme

Die durch Auftragung von $\log \eta'$ (für die Scherrate $D = 10 \text{ s}^{-1}$) gegen $\log M$ erhaltenen Kurvenscharen für Polyisobutylen in Cyclohexan bzw. in Toluol mit c als Parameter sind in Abb. 1 und 2 wieder-

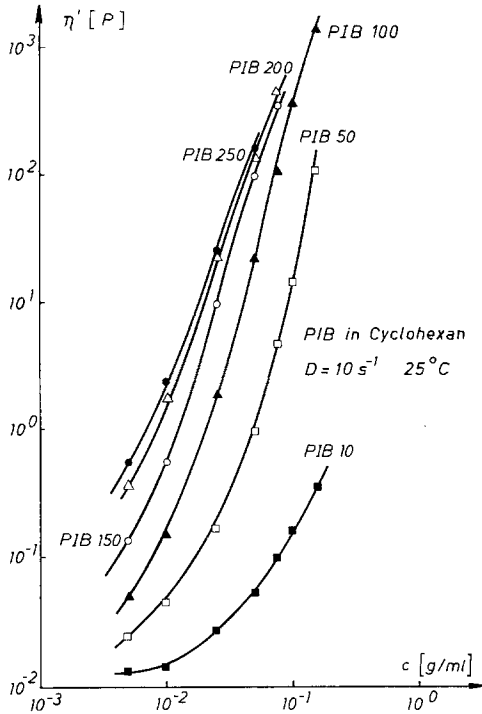


Abb. 3. $\log \eta'_{D=10 \text{ s}^{-1}}$ als Funktion von $\log c$ für Polyisobutylen in Cyclohexan

Tabelle 3

$c, \text{ g/ml}$	M_c		$\text{tg } \alpha$			
	Cyclohexan	Toluol	$M < M_c$		$M > M_c$	
			Cyclohexan	Toluol	Cyclohexan	Toluol
$5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^6$	0,27	0,11	1,7	1,7
$1 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^5$	0,26	0,30	2,04	0,70
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^5$	0,77	0,70	2,07	2,64
$5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	1,22	1,07	2,53	2,58
$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	1,61	1,43	2,42	2,57
$1 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	1,875	1,7	2,53	2,7

gegeben. Der Wert für η' wurde jeweils den korrigierten Fließkurven der einzelnen Lösungen bei $D = 10 \text{ s}^{-1}$ entnommen. Die beiden Abbildungen zeigen die bekannten Knickkurven, denen der Knick und damit der Wert von M_c recht gut zu entnehmen ist. Die aus den Knickdiagrammen erhaltenen Werte für M_c und für die Steigung der Ge-

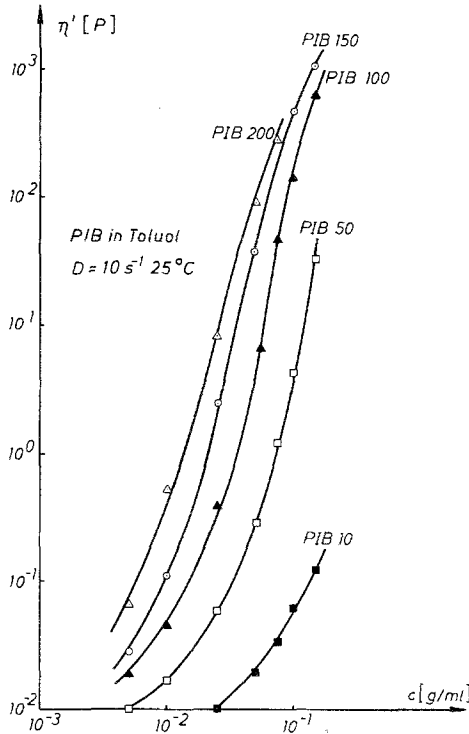


Abb. 4. $\log \eta'_{D=10 \text{ s}^{-1}}$ als Funktion von $\log c$ für Polyisobutylen in Toluol

raden bei $M < M_c$ und $M > M_c$ sind für die beiden Systeme in Tab. 3 zusammengestellt. Auffällig ist hier, daß selbst bei $M > M_c$ für die Steigung nie der theoretische Wert von 3,5 erreicht wird. Worauf das zurückzuführen ist, wissen wir nicht.

In den Abb. 3 und 4 ist eine Auftragung von $\log \eta'$ ($D = 10 \text{ s}^{-1}$) gegen $\log c$ dargestellt mit dem Molekulargewicht als Parameter. Man erkennt deutlich, daß es hier nicht möglich ist einen Knickpunkt zu bestimmen. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, die alle ergaben, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität in doppelt logarithmischer Auftragung kaum verwendet werden kann, um einen Übergangspunkt (Knick) zu ermitteln. Zuletzt

haben wir in Abb. 5 die den Abb. 1 und 2 entnommenen Werte für M_c in doppelt logarithmischer Darstellung gegen die Konzentration c der einzelnen Lösungen aufgetragen. Man entnimmt dieser Kurve, daß tatsächlich für Toluol ein größeres M_c gefunden wird als für Cyclohexan. Der Unterschied ist bei kleinen Konzentrationen am meisten ausgeprägt; bei hohen Konzentrationen wird er sehr klein. Dieser Befund heißt aber nichts anderes, als daß im besseren Lösungsmittel

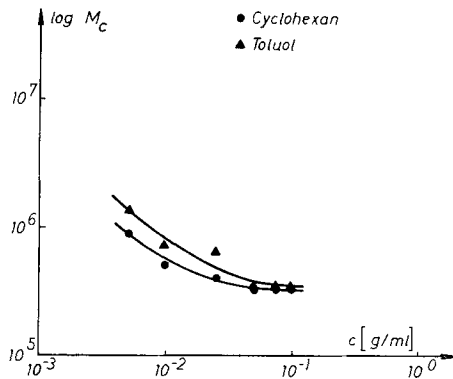


Abb. 5. $\log M_c$ als Funktion von $\log c$ für Polyisobutylen in Cyclohexan und in Toluol

Cyclohexan die Netzbildung bei einem kleineren Molekulargewicht erfolgt als in Toluol, was wiederum bedeutet, daß in Cyclohexan die Makromoleküle weiter aufgeweitet sind.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Befunde sollen nun strukturrehologisch gedeutet und interpretiert werden. Dazu machen wir wiederum von dem von uns eingeführten äquivalenten Fadenelement A' Gebrauch¹, das bekanntlich aus dem Netzbogengewicht M_e ($M_e = M_c/2$) berechnet werden kann nach der Formel:

$$A' = 2,16 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{m_0}{l_0} \sqrt[3]{\frac{1}{M_e \cdot c^2}} \quad [\text{cm}]$$

bzw., wenn wir für Polyisobutylen für m_0 und l_0 einsetzen:

$$A' = \frac{48,5}{\sqrt[3]{M_e \cdot c^2}} \quad [\text{\AA}]$$

Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Zuletzt haben wir die berechneten Werte für das äquivalente Fadenelement A' in der Abb. 6 als Funktion von c aufgetragen. Wir können die gemessenen Werte auf die Konzentration $c = 0$ extrapolieren, und

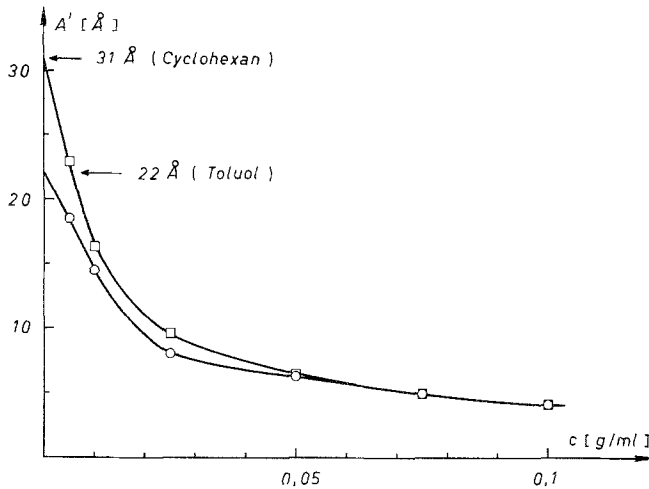


Abb. 6. Das äquivalente Fadenelement A' als Funktion der Konzentration c für Polyisobutylen in Cyclohexan und in Toluol

Tabelle 4

c , g/ml	M_c		A'	
	Toluol	Cyclohexan	Toluol	Cyclohexan
0,005	$1,4 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^5$	18,6	23
0,01	$7,5 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	14,6	16,4
0,025	$6,7 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	8,1	9,7
0,05	$3,5 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	6,3	6,6
0,075	$3,5 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	5,0	5,0
0,1	$3,5 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	4,0	4,1

erhalten somit die echten Fadenelemente für die isolierten Makromoleküle. Es ergeben sich die Werte:

Polyisobutylen in Toluol: 22 Å

Polyisobutylen in Cyclohexan: 31 Å.

Diese Werte stimmen mit Messungen nach anderen Methoden befriedigend überein, soweit solche vorliegen. Natürlich ist die Extrapolation

auf $c = 0$ mit Unsicherheiten verbunden; dies ist auch die Ursache dafür, daß wir in früheren Messungen (die nicht bis zu so kleinen Konzentrationen reichten wie in der vorliegenden Arbeit) für A' in Toluol einen deutlich kleineren Wert von 14 \AA extrapolierten⁴. Wir halten den neuen Wert von 22 \AA für verlässlicher. Die Resultate zeigen eindeutig, daß Polyisobutylen in Cyclohexan gegenüber Toluol bedeutend aufgeweitet ist. Cyclohexan ist also das bessere Lösungsmittel. Das Verhältnis der beiden Fadenelemente beträgt 1,36. Wir können dieses Verhältnis noch in Beziehung setzen zum Verhältnis der Grenzviskositätszahlen nach folgender Formel⁵:

$$\frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} \right)^{2/3}$$

Freilich sind wir hier insofern in einem Dilemma, als im guten Lösungsmittel die echten Fadenelemente selbst keine konstanten Größen sind, sondern infolge der Knäuelaufweitung eine Funktion des Molekulargewichtes. Der angestrebte Vergleich hat daher auf jeden Fall nur Näherungscharakter. Wir erhalten:

$$\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^{1,5} = 1,67 \quad \begin{array}{l} 1: \text{Cyclohexan} \\ 2: \text{Toluol} \end{array}$$

Der so erhaltene Wert von 1,67 ist daher auch deutlich kleiner als die durch Messung erhaltenen Verhältniszahlen der *GVZ*-Werte, die ja zwischen 1,74 und 2,13 liegen, wie wir aus Tab. 2 ablesen. Der Unterschied ist auf die genannte Unsicherheit zurückzuführen.

Die mitgeteilten Messungen zeigen jedoch eindeutig, daß das Einsetzen des Verhängungsnetzwerkes von der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels abhängt, und zwar in der erwarteten Art und Weise. Sie zeigen außerdem, daß die strukturrheologische Behandlung des Verhängungsnetzwerkes auch die Wirkung der Knäuelaufweitung in verschiedenen Lösungsmitteln gut wiedergeben kann, und daß insbesondere das Konzept des äquivalenten Fadenelementes und seine Extrapolation auf $c = 0$ auch die Variation des Fadenelementes mit der Lösungsmittelgüte beschreiben kann. Völlig unbeachtet blieb freilich bei dieser Darstellung eine mögliche Änderung der Durchdringungshemmung¹. Polyisobutylen bildet ja in Toluol, wie wir aus anderen Messungen wissen¹, ein Verhängungsnetzwerk mit ziemlich ungehinderter Durchdringung. Über die Durchdringungshemmung bei Cyclohexan liegen noch keine Messungen vor, so daß dieser Umstand hier noch nicht berücksichtigt werden konnte.

Literatur

- ¹ *J. Schurz*, Struktur-Rheologie. Stuttgart: Kohlhammer, 1974; *J. Schurz*, Rheolog. Acta (im Druck).
- ² *J. Schurz*, Viskositätsmessungen an Hochpolymeren. Stuttgart: Kohlhammer, 1972.
- ³ *H. Hochberger*, Dissertation, Univ. Graz 1965; *J. Schurz* und *H. Hochberger*, Makromol. Chem. **96**, 141 (1966).
- ⁴ *J. Schurz*, Makromol. Chem. **103**, 299 (1967).
- ⁵ *J. Schurz*, *H. Hemetsberger* und *H. Pippan*, Holzforsch. **18**, 142 (1964).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. J. Schurz
Institut für Physikalische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich