

Faserforschung Zeitschrift für Polymerforschung und Textiltechnik

Begründet von

Erich Correns und Walter Frenzel

Herausgegeben von

Wolfgang Bobeth · Hermann Klare
Burkart Philipp · Christian Ruscher

Redaktion

J. Dechant und I. Ruscher



**Akademie-Verlag
Berlin**

Faserforsch. u. Textiltechnik / Z. Polymerforsch.
26. Jahrg. · Hef 5 · Seiten 203—254 · Berlin im Mai 1975
FSTXA7 26 (5) 203—254 (1975)
EVP 9,— M
31712

AUS DEM INHALT

- 203 Höring und Ulbricht
Zur Kinetik der Copolymerisation von Acrylnitril
und Vinylidenchlorid in polaren Lösungsmitteln. II.
- 209 Rätzsch und Borrmann
Grundmolare freie Exzeßenthalpien von Polymerlösungen
- 213 Heublein und Schütz
Zur kationischen Copolymerisation
von Vinylcyclohexan mit Styrolen
- 217 Milina und Pankova
Über die Anwendungsmöglichkeiten der Pyrolysegas-
chromatographie zur Bestimmung der Bestandteile
der Copolymeren mit über 80% Acrylnitrilgehalt
- 219 Kuzay, Hoffmann, Sauer und Kimmer
¹³C-Kernresonanzspektroskopie
an Butadiencopolymerisaten
- 225 Schauler und Liska
Untersuchung der morphologischen Eigenschaften
von Synthesefaserstoffen (Polyäthylenterephthalat)
mit Hilfe dielektrischer, mechanischer, optischer,
röntgenologischer und thermoanalytischer Methoden
- 232 Matveev, Perepelkin, Kudrjavcev und Žuravlev
Die wichtigsten physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten
der Entlüftung von Polymerlösungen. Teil II
- 241 Winkler und Schmidt
Zusammenhang zwischen der Beständigkeit polymerer
Festkörper bei natürlicher und künstlicher Belichtung
- 244 Hirte
Internationales IUPAC-Symposium
über Makromoleküle, Madrid 1974
- 246 Schwarz
5. Internationales Symposium für Chemie und Technologie
der Cellulose und der Papierherstellung
vom 5. bis 8. 9. 1974 in Jassy-Suceava/Rumänien
- 248 Neue Bücher
- 248 Patentschau
- 251 Literaturschau

5 · 1975

Temperaturbeständige Faserstoffe aus anorganischen Polymeren

Von HANS DAWCZYNSKI

(Wissenschaftliche Taschenbücher, Reihe Chemie)

1974. 178 Seiten — 41 Abbildungen — 31 Tabellen — kl. 8° — 8,— M

Bestell-Nr. 7618983 (7152)

In diesem Taschenbuch wird auf die wichtigsten temperaturbeständigen Faserstoffe auf der Basis anorganischer Polymerer eingegangen. Es werden Fragen zur Struktur der chemischen und physikalischen Eigenschaften abgehandelt. Besonderer Wert wird sowohl auf die Labordarstellung als auch auf die technische Synthese und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten gelegt. Ferner werden Angaben zur Preis- und Produktionsentwicklung der bedeutendsten temperaturbeständigen anorganischen Faserstoffe gemacht.

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten



AKADEMIE-VERLAG

DDR-108 Berlin, Leipziger Str. 3—4

Faserforschung Zeitschrift für Polymerforschung und Textiltechnik

Herausgeber: Im Auftrage des Akademie-Verlages herausgegeben von Prof. Dr. Ing. habil. Wolfgang Bobeth, Institut für Technologie der Fasern der Akademie der Wissenschaften der Deutschen Demokratischen Republik, DDR - 801 Dresden, Hohe Straße 6; Fernruf: Dresden 4 65 80; Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Klare, Prof. Dr. habil. Burkart Philipp und Prof. Dr. habil. Christian Ruscher, Institut für Polymerchemie der Akademie der Wissenschaften der Deutschen Demokratischen Republik, DDR - 153 Teltow-Seehof; Fernruf: Teltow 48 31; Telex-Nr. 15 322.

Verlag: Akademie-Verlag, DDR - 108 Berlin, Leipziger Straße 3-4; Fernruf: 2 20 04 41; Telex-Nr. 11 44 20; Postscheckkonto: Berlin 305 21; Bank: Staatsbank der DDR, Berlin, Kto-Nr. 6836-26-20712.

Redaktion: Dr. sc. nat. Johannes Dechant, Chefredakteur, und Dipl.-Chem. Ingeborg Ruscher, Redakteur.

Anschrift der Redaktion: Institut für Polymerchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR - 153 Teltow-Seehof, Kantstraße 55; Fernruf: Teltow 48 31; Telex-Nr. 15 322.

Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1280 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.

Gesamtherstellung: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, DDR - 74 Altenburg.

Erscheinungsweise: Die Zeitschrift „Faserforschung und Textiltechnik/Zeitschrift für Polymerforschung“ erscheint monatlich. Die 12 Hefte eines Jahrganges bilden einen Band. Bezugspreis eines Bandes 180,- M zuzüglich Versandkosten (Preis für die DDR 108,- M). Preis je Heft 15,- M (Preis für die DDR 9,- M). Bestellnummer dieses Heftes: 1014/26/5.

© 1975 by Akademie-Verlag Berlin. Printed in the German Democratic Republic.

Alleinige Anzeigenannahme: DEWAG-WERBUNG, DDR - 1054 Berlin, Wilhelm-Pieck-Str. 49 und alle DEWAG-Betriebe in den Bezirksstädten der DDR.

Bezugsmöglichkeiten der Zeitschrift „Faserforschung und Textiltechnik/Zeitschrift für Polymerforschung“
Bestellungen sind zu richten

- in der DDR an den Postzeitungsvertrieb, an eine Buchhandlung oder an den Akademie-Verlag, DDR - 108 Berlin, Leipziger Straße 3-4
- im sozialistischen Ausland an eine Buchhandlung für fremdsprachige Literatur oder an den zuständigen Postzeitungsvertrieb
- in der BRD und Westberlin an eine Buchhandlung oder an die Auslieferungsstelle KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, 7 Stuttgart 1, Wilhelmstraße 4-6
- in Österreich an den Globus-Buchvertrieb, 1201 Wien, Hochstädtplatz 3
- im übrigen Ausland an den Internationalen Buch- und Zeitschriftenhandel; den Buchexport, Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik, DDR - 701 Leipzig, Postfach 160, oder an den Akademie-Verlag, DDR - 108 Berlin, Leipziger Straße 3-4

Begründet von Erich Correns und Walter Frenzel

Herausgegeben von

Wolfgang Bobeth – Hermann Klare – Burkart Philipp
Christian Ruscher

unter Mitwirkung von

E. Correns (Berlin) – H. Böhlinger (Rudolstadt)

K.-H. Banke (Karl-Marx-Stadt) – R. Barthel (Dresden) – H. Behrens (Merseburg) – W. Berger (Dresden) – G. Bodor (Budapest) – K. Dimov (Sofia) – J. Frenkel (Leningrad) – H. Frommelt (Berlin) – V. Gröbe (Teltow) – A. Heger (Dresden) – H.-H. Hörhold (Jena) – Z. Jedlinski (Zabrze) – J. Káhal (Prag) – V. V. Koršak (Moskau) – P. Kratochvil (Prag) – M. Kryszewski (Łódź) – Michailov (Sofia) – K. Pestel (Karl-Marx-Stadt) – G. Reinisch (Teltow) – A. Romanov (Bratislava) – W. Sattler (Rudolstadt) – C. Simionescu (Iasi) – F. Tüdös (Budapest) – J. Ulbricht (Merseburg) – G. Wiedemann (Dresden) – F. Winkler (Teltow) – H. Zimmermann (Teltow) – W. Żurek (Łódź)

Redaktion

J. Dechant, Chefredakteur

I. Ruscher, Redakteur

Band 26 • Mai 1975 • Heft 5

DK 678.745.32–134.332:[66.095.262.2:678–13]:541.127.1:541.24

Höring, Siegfried, und Ulbricht, Joachim

Zur Kinetik der Copolymerisation von Acrylnitril und Vinylidenchlorid in polaren Lösungsmitteln

II. Einfluß des Lösungsmittels auf den Polymerisationsgrad
Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 203–208. 6 Abb., 3 Tab., 20 Lit.

Die Polymerisationsgrade der in verschiedenen polaren Lösungsmitteln erhaltenen Copolymerisate Acrylnitril/Vinylidenchlorid werden untersucht und die den Polymerisationsgrad bestimmenden kinetischen Größen festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß Heterogenitäts- und Wechselwirkungseffekte auf die Größe des Polymerisationsgrades von Einfluß sind. Die aus den Copolymerisationen berechneten Übertragungskonstanten der untersuchten Lösungsmittel in der Vinylidenchloridpolymerisation werden mitgeteilt.

DK 678.746.222:678.84:678.7/8–404.5:536.722:541.66

Rätzsch, Margit T., und Borrmann, Erika

Grundmolare freie Exzeßenthalpien von Polymerlösungen

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 209–212. 2 Abb., 1 Tab., 22 Lit.

Für 21 binäre Systeme aus Polystyrol bzw. Polydimethylsiloxan mit niedermolekularen Lösungsmitteln wird nach Florys „equation of state“-Theorie die grundmolare freie Exzeßenthalpie berechnet. Die Abweichungen von experimentellen Werten betragen durchschnittlich 20%. Der X_{12} -Parameter der Theorie wird in Abhängigkeit vom strukturellen Aufbau der Komponenten diskutiert.

DK 547.592.2:547.538.141:[66.095.26:678–13]:541.124–128.4:543.422.23, 543.544.25

Heublein, Günther, und Schütz, Heidrun

Zur kationischen Copolymerisation von Vinylcyclohexan mit Styrolen

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 213–216. 5 Abb., 5 Tab., 11 Lit.

Unter Variation der Reaktionsbedingungen wurde die Copolymerisation von Vinylcyclohexan mit Styrol und *p*- bzw. *β*-substituierten Styrolen untersucht. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Gaschromatographie erfolgte die Ermittlung der Copolymerzusammensetzung sowie die Bestimmung der Copolymerisationsparameter auf deren Basis Zusammenhänge zwischen relativer Reaktivität und stereoelektronischen Faktoren diskutiert werden.

DK 678.745.32–134.433.35:678.012.4:543.544.25:543.226

Milina, Rumjana, und Pankova, Maria

Über die Anwendungsmöglichkeiten der Pyrolysegaschromatographie zur Bestimmung der Bestandteile der Copolymeren mit über 80% Acrylnitrilgehalt

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 217–219. 2 Tab., 11 Lit.

Es wurden die optimalen Arbeitsbedingungen zur Pyrolyse und gaschromatographischen Trennung der erhaltenen Produkte bei der Analyse von Copolymeren mit über 80% Acrylnitrilgehalt erarbeitet. Trotz der schlechten Reproduzierbarkeit der Pyrolysechromatographie bei der Analyse der Copolymeren mit über 80% Acrylnitrilgehalt ist die quantitative Bestimmung der übrigen Bestandteile möglich. Der relative Fehler der Acrylnitrilbestimmung beträgt etwa 2,0% und der der Methacrylsäuremethyl-esterbestimmung 7,0%.

DK 678.762.2–139:678.745.32:678.746.222:541.634:543.422.23

*Kuzay, Peter, Hoffmann, Wolfgang, Sauer, Wolfgang, und Kimmer, Wolfgang*¹³C-Kernresonanzspektroskopie an Butadiencopolymerisaten
Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 219–224. 7 Abb., 4 Tab., 11 Lit.

Die Copolymerisate des Butadiens mit Acrylnitril und Styrol werden mittels ¹³C-Kernresonanzspektroskopie untersucht. Anhand ausgewählter Spektren wird die Verknüpfung des Butadiens mit diesen Monomeren nachgewiesen. Eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses 1,4-*cis*-Butadien zu 1,4-*trans*-Butadien in Copolymerisaten wird beschrieben.

DK 677.494.674'524'420:677.494.021.125.3:677.014.8:542.226

Schauler, Waltraud, und Liska, Ewald

Untersuchung der morphologischen Eigenschaften von Synthefaserstoffen (Polyäthylenterephthalat) mit Hilfe dielektrischer, mechanischer, optischer, röntgenologischer und thermoanalytischer Methoden

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 225–232. 15 Abb., 11 Lit.

An einer Reckreihe von Polyäthylenterephthalatfäden (PETP) wurden Untersuchungen mit verschiedenen Strukturbestimmungsmethoden durchgeführt. Ungerechte PETP-Fäden sind vorwiegend ungeordnet und amorph. Beim Streckverhältnis 1:2,8 ist ein großer Teil des Polymers kristallisiert. Weiteres Strecken bringt in der Hauptsache eine bessere Orientierung der kristallinen Bereiche und des amorphen Anteils. Durch Tempern kristallisiert das Material weiter bis zur Sättigung, die bei einer hochgereckten und mit 220 °C getemperten Probe erreicht wird.

DK 678.4/8–404.5:677–485:677.021.123.44:541.45:541.183.20

Matveev, V. S., Perepelkin, K. E., Kudrjavcev, G. I., und Žuravlev, L. V.

Die wichtigsten physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten der Entlüftung von Polymerlösungen. Teil II. Physikalisches Modell und mathematische Beschreibung des Entgasungsprozesses

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 232–240. 6 Abb., 3 Tab., 3 Lit.

Der Entgasungsprozeß von Polymerlösungen kann in zwei zeitlich begrenzte Abschnitte unterteilt werden: 1. Übergang des gelösten Gases in die Gasphase, 2. Abtrennung der Gasphase durch Sedimentation. Für diese Perioden wurden mathematische Modelle aufgestellt, wobei gezeigt werden konnte, daß je nach der Aggregationsbeständigkeit der Gasemulsion die Entlüftung durch verschiedene Gleichungssysteme beschrieben werden kann. Die durchgeführte Analyse bot die Möglichkeit, Wege zur Intensivierung der Entlüftung vorzuschlagen. Es wurde eine Methode zur Berechnung der optimalen Entlüftungsbedingungen von hochviskosen Lösungen entwickelt und experimentell geprüft.

DK 678.4/8:678.019.36:678.019.391:535.89

Winkler, Friedrich, und Schmidt, Frank

Zusammenhang zwischen der Beständigkeit polymerer Festkörper bei natürlicher und künstlicher Belichtung

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 241–244. 7 Abb.

Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der natürlichen und der künstlichen Belichtung kann über „Abbaufunktionen“ hergestellt werden. Es wird eine Methode beschrieben und anhand von Beispielen erläutert, die erforderliche Belichtungsdauer der künstlichen Belichtung abzuschätzen, um einen gleich starken Abbau wie bei der natürlichen Belichtung zu erzielen. Das Verfahren ist auf andere Eigenschaften und andere Materialien übertragbar.

DK 061.3.055.1:678.4/8(46):'1974"

Hiirte, Rolf

Internationales IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Madrid 1974

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 244–246.

DK 061.3.055.1:547.458.81:661.728(498):'1974"

Schwarz, Hans-Hartmut

5. Internationales Symposium für Chemie und Technologie der Cellulose und der Papierherstellung vom 5. bis 8. 9. 1974 in Jassy-Suceava/Rumänien

Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **26** (1975) 5, S. 246–247.

Neue Bücher S. 248.

Patentschau S. 248–250.

Literaturschau S. 251–254.

Zur Kinetik der Copolymerisation von Acrylnitril und Vinylidenchlorid in polaren Lösungsmitteln

II. Einfluß des Lösungsmittels auf den Polymerisationsgrad¹⁾

Siegfried Höring und Joachim Ulbricht

Technische Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna—Merseburg, Sektion Hochpolymere

DK 678.745.32—134.332:[66.095.262.2:678—13]:541.127.1:541.24

Die Polymerisationsgrade der in verschiedenen polaren Lösungsmitteln erhaltenen Copolymerisate Acrylnitril/Vinylidenchlorid werden untersucht und die den Polymerisationsgrad bestimmenden kinetischen Größen festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß Heterogenitäts- und Wechselwirkungseffekte auf die Größe des Polymerisationsgrades von Einfluß sind. Die aus den Copolymerisationen berechneten Übertragungskonstanten der untersuchten Lösungsmittel in der Vinylidenchloridpolymerisation werden mitgeteilt.

О кинетике процесса сополимеризации акрилонитрила с винилиденхлоридом в полярных растворителях II. Влияние растворителя на степень полимеризации

Для сополимеров акрилонитрила с винилиденхлоридом полученных в различных полярных растворителях определялись величины степени полимеризации и влияющие на ее кинетические факторы. Полученные результаты влияния эффектов неоднородности и взаимодействия на степень полимеризации. Приводятся вычисленные из параметров сополимеризации константы переноса изученных растворителей при полимеризации винилиденхлорида.

Copolymerization Kinetics of Acrylonitrile and Vinylidenechloride in Polar Solvents. II. Solvent Effect on the Degree of Polymerization

The degree of polymerization of acrylonitrile-vinylidenechloride copolymers obtained in various polar solvents have been investigated. The kinetic parameters affecting the degree of polymerization were determined. Heterogeneity and interaction effects were found to influence the degree of polymerization. The transfer constants of the solvent in the polymerization of vinylidenechloride were calculated from copolymerization parameters.

1. Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluß polarer Lösungsmittel auf die Copolymerisation von Vinylidenchlorid und Acrylnitril beschrieben und die Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter von Art und Menge des Lösungsmittels auf Grund von Heterogenitätseffekten und von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Vinylidenchlorid diskutiert [1].

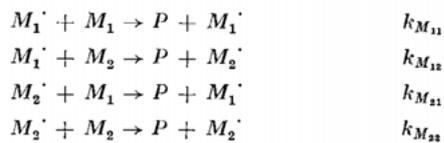
In der vorliegenden Mitteilung wird über den Einfluß der Lösungsmittel auf den Polymerisationsgrad der Copolymeren berichtet.

Das kinetische Schema der bei Anwesenheit eines Lösungsmittels und eines Initiators — der keine nachweisbare Übertragungsreaktion aufweist — ablaufenden radikalischen Copolymerisation berücksichtigt folgende Reaktionen:

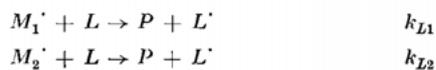
Initiierung:		Geschwindigkeitskonstante
Initiator	$\rightarrow 2R'$	k_d
$R' + M_1$	$\rightarrow M_1'$	k_{i_1}
$R' + M_2$	$\rightarrow M_2'$	k_{i_2}
Wachstum:		
$M_1' + M_1$	$\rightarrow M_1'$	k_{11}
$M_1' + M_2$	$\rightarrow M_2'$	k_{12}
$M_2' + M_2$	$\rightarrow M_2'$	k_{22}
$M_2' + M_1$	$\rightarrow M_1'$	k_{21}
Abbruch:		
$2M_1'$	\rightarrow inaktives Polymeres	$k_{a_{11}}$
$2M_2'$	\rightarrow inaktives Polymeres	$k_{a_{22}}$
$M_1' + M_2'$	\rightarrow inaktives Polymeres	$k_{a_{12}}$

¹⁾ Teil I siehe [1]

Übertragung zu den Monomeren:



Übertragung zum Lösungsmittel:



Die Auswertung dieses Schemas kann nach Palit [2] erfolgen und ergibt für den Polymerisationsgrad:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = K \cdot \frac{V_{Br}}{[M_1]^2} + C_M' + C_L' \frac{[L]}{[M_1]}, \quad (1)$$

mit

$$K = \frac{\delta_1^2 r_1^2 x^2 + 2\varphi\delta_1\delta_2 r_1 r_2 x + \delta_2^2 r_2^2}{(r_1 x + 2 + r_2/x)^2}, \quad (2)$$

$$C_M' = \frac{C_{M_{11}} r_1 x^2 + x(C_{M_{12}} + C_{M_{21}}) + C_{M_{22}} r_2}{r_1 x^2 + 2x + r_2}, \quad (3)$$

$$C_L' = \frac{C_{L1} r_1 x + C_{L2} r_2}{r_1 x + 2 + r_2/x} \quad (4)$$

und

$$\delta_1 = k_{a_{11}}^{1/2}/k_{11}, \quad \delta_2 = k_{a_{22}}^{1/2}/k_{22}, \quad \varphi = k_{a_{12}}/(k_{a_{11}} \cdot k_{a_{22}})^{1/2},$$

$$x = [M_1]/[M_2], \quad r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad r_2 = k_{22}/k_{21},$$

$$C_{M_{11}} = k_{M_{11}}/k_{11}, \quad C_{M_{12}} = k_{M_{12}}/k_{12}, \quad C_{M_{21}} = k_{M_{21}}/k_{21},$$

$$C_{M_{22}} = k_{M_{22}}/k_{22}, \quad C_{L1} = k_{L1}/k_{11}, \quad C_{L2} = k_{L2}/k_{22},$$

V_{Br} = Polymerisationsgeschwindigkeit.

Der von uns abgeleitete Ausdruck für C_L' ist allerdings nicht identisch mit dem in [2] angegebenen.

$C_{M_{11}}$ und $C_{M_{22}}$ stellen die Monomerübertragungskonstanten, C_{L1} und C_{L2} die Übertragungskonstanten der Lösungsmittel in den Homopolymerisationen der Monomeren dar. Die gekreuzten Übertragungsreaktionen werden durch $C_{M_{12}}$ und $C_{M_{21}}$ beschrieben. K , $C_{M'}$ und $C_{L'}$ sind Funktionen des Monomerverhältnisses und nur bei festgelegtem x konstante Größen. Folglich bezeichnet man $C_{M'}$ und $C_{L'}$ als Übertragungsfunktionen, nicht aber als Übertragungskonstanten.

Gleichung (1) ist in formaler Übereinstimmung mit der Beziehung für den reziproken Polymerisationsgrad in der Homopolymerisation:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{ai} V_{Br}}{k_{tr} [M]^2} + C_M + C_L \frac{[L]}{[M]}, \quad (5)$$

und die Bestimmung von K , $C_{M'}$ und $C_{L'}$ erfolgt somit nach den dort angewandten Prinzipien.

Bei konstanter Gesamtmonomer- und Lösungsmittelkonzentration, aber sich ändernder Initiatorkonzentration, werden beim Auftragen des reziproken Polymerisationsgrades gegen $V_{Br}/[M_1]^2$ aus dem Anstieg der sich ergebenden Geraden K und die Summe der Übertragungsterme als Ordinatenabschnitt erhalten.

Variiert man das Gesamtmonomer-Lösungsmittelverhältnis bei konstanter Initiatorkonzentration, ergibt die Auftragung des geschwindigkeitskorrigierten reziproken Polymerisationsgrades gegen $[L]/[M_1]$ als Anstieg $C_{L'}$ und $C_{M'}$ als Ordinatenabschnitt.

In Gleichung (1) und deren Auswertung wird die Übertragung zum Polymeren, die zu Verzweigungen führt, vernachlässigt, da sie bei kleinen Umsätzen (< 10%) infolge der geringen Polymerkonzentrationen keinen merklichen Einfluß auf den Polymerisationsgrad besitzt.

Untersuchungen zur Bestimmung von Übertragungsfunktionen der Monomeren und Lösungsmittel in der radikalischen Copolymerisation wurden bisher selten durchgeführt [3, 4], was darauf zurückzuführen ist, daß bei Kenntnis der Übertragungskonstanten der Monomeren und des Lösungsmittels in den beiden Homopolymerisationen der Informationsgehalt solcher Untersuchungen in keinem Verhältnis zum experimentellen Aufwand steht. Man erhält dann lediglich die Summe der Konstanten der gekreuzten Monomerübertragungsreaktionen $C_{M_{12}} + C_{M_{21}}$. Die Übertragungsfunktion $C_{L'}$ ist mit Hilfe der Copolymerisationsparameter für jede beliebige Monomerzusammensetzung berechenbar.

Ist aber eine der Übertragungskonstanten der Homopolymerisationen experimentell nicht zugänglich, bieten die dargestellten Gleichungen Möglichkeiten zur Bestimmung aus den Übertragungsreaktionen. Von Ulbricht und Wolf [5] wurde auf diesem Wege die Übertragungskonstante des Propylens aus den Übertragungsfunktionen der Monomeren in der Vinylchlorid/Propylen-Copolymerisation ermittelt.

Im vorliegenden Fall der Copolymerisation von Vinylidenchlorid und Acrylnitril, bei der kein gemeinsames Lösungsmittel für beide Homopolymere bekannt ist, sollte die Auswertung der Übertragungsfunktionen Hinweise über die Größe der Übertragungskonstanten des Lösungsmittels in der Homopolymerisation des Vinylidenchlorid und somit über die Reaktivität des Vinylidenchloridradikals gegenüber diesen Lösungsmitteln erbringen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Material, Polymerisationsdurchführung, Bestimmung von Zusammensetzung und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

Die Reinigung der verwendeten Materialien, die Polymerisationsdurchführung und die Bestimmung von Zusammensetzung und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wurden bereits beschrieben [1].

2.2. Bestimmung des Polymerisationsgrades

Für die Berechnung des Polymerisationsgrades aus Viskositätsmessungen ist die Kenntnis einer Viskositäts/rel. Molekülmassen-Beziehung notwendig.

Derartige Beziehungen wurden für Vinylidenchlorid/Acrylnitril-Copolymere von Wallach [6] sowie Nagao und Mifune [7] aufgestellt.

Während die Beziehung von Wallach für Copolymere mit einem Gehalt von annähernd 85 mol-% Vinylidenchlorid ermittelt wurde und somit für die von uns erhaltenen Copolymeren mit Gehalten von 40 bis 50 mol-% Vinylidenchlorid nicht anwendbar ist, verwendeten Nagao und Mifune Fraktionen eines Emulsionspolymerisates mit 44,5 mol-% Vinylidenchlorid. Von diesen Fraktionen wurden die Grenzviskositäten in Cyclohexanon und mittels Osmose die rel. Molekülmassen in Aceton bestimmt. Die erhaltene Beziehung, auf den Polymerisationsgrad umgerechnet, lautet:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-3} P_n^{0,695} \quad ([\eta] \text{ in dl/g}). \quad (6)$$

Diese Gleichung liefert bei Anwendung auf unfraktionierte Produkte allerdings das Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades und ist somit nicht direkt zu verwenden, denn für kinetische Untersuchungen wird das Zahlenmittel benötigt. Eine Möglichkeit zur Umrechnung bietet der folgende Zusammenhang [8]:

$$\bar{P}_n = \bar{P}_w / [1 + (1 + a)/2k]; \quad (7)$$

hierbei ist a der Exponent in der rel. Molekülmassen-Beziehung und k der Kopplungsgrad. Letzterer ist $k = 1$ bei Disproportionierungsabbruch und hoher Kettenübertragung und $k = 2$ bei Abbruch durch Kombination.

Um Gleichung (7) anwenden zu können, ist die Kenntnis der Abbruchart notwendig. Für die Acrylnitrilpolymerisation wird Abbruch durch Kombination angenommen [9]. Bei Vinylidenchlorid ist nichts über die Abbruchreaktion bekannt, die Annahme scheint aber berechtigt, daß hier auf Grund der bei der Kombination auftretenden sterischen Hinderung durch die vier dann benachbarten Chloratome bevorzugt Disproportionierung möglich sein sollte.

Außerdem bewirken die hohen Übertragungsfunktionen in der untersuchten Copolymerisation, worauf im folgenden noch eingegangen wird, daß die Uneinheitlichkeit U sich dem Wert 1 nähert, wenn $U = (\bar{P}_w/\bar{P}_n) - 1$ ist. Da $U = 1/k$ [8], wird bei starker Übertragung $k = 1$.

Unter dieser Voraussetzung kann die Beziehung von Nagao und Mifune auf das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades umgerechnet werden und man erhält:

$$[\eta] = 1,07 \cdot 10^{-2} P_n^{0,695}. \quad (8)$$

Definierte Mittelwerte des Polymerisationsgrades sind im allgemeinen auch dann zu erhalten, wenn die Eichung mit unfraktionierten Polymeren erfolgt und Eichpräparat und später zu messende Probe gleiche Verteilung besitzen. Man erhält dann den Mittelwert der Eichmethode. Bei Polymeren, die durch Disproportionierung oder hohe Übertragung entstehen, kann auf diese Weise das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades erhalten werden, sofern man durch osmotische Messungen eicht [8].