

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN MAKROMOLEKULARER STOFFE III.*

VISKOSIMETRISCHE MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG DES POLYÄTHYLENS

Z. CSÚRÖS, I. GÉCZY, M. GROSZMANN und V. SPIEGEL

Institut für organisch-chemischen Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 20. April 1957)

Mehrere Publikationen befassen sich neuerdings mit der Molekulargewichtsbestimmung des Polyäthylens. Trotzdem ist dieses Problem noch nicht abgeschlossen; die Molekulargewichtsbestimmung der unter Hochdruck hergestellten Polyäthylene und des nach ZIEGLER hergestellten, bekanntlich noch höhermolekularen Polyäthylens, bereitet noch immer Schwierigkeiten. Die ausgedehnte Anwendung dieser Hochpolymeren und ihre bevorstehende einheimische Produktion veranlaßten uns zur Ausarbeitung einer, auf hochmolekulare Polyäthylene anwendbaren Methode der Molekulargewichtsbestimmung.

Bekanntlich ist Polyäthylen in einem gegebenen Lösungsmittel unterhalb einer bestimmten Temperatur unlöslich und fällt, wenn es in der Wärme gelöst wurde, beim Abkühlen auf diese Temperatur, aus der Lösung [1]. Die Temperatur, bei der die Ausscheidung erfolgt, hängt vom Molekulargewicht und dem Kristallisationsgrad der gelösten Substanz ab.

So scheidet ein Polyäthylen vom Molekulargewicht 30 000 aus der Lösung in Paraffinöl oder Decalin bei 70°—75° C, ein solches vom Molekulargewicht 100 000 schon bei 120° C aus. Die Temperatur, bei der die Ausscheidung erfolgt, ist zwischen den Grenzen 0—1 g pro 100 ml nur in sehr geringen Maße von der Konzentration der Lösung abhängig. Diese Erscheinung wurde aber bisher zur Molekulargewichtsbestimmung nicht verwertet.

In der Literatur sind viele Lösungsmittel für Polyäthylene aufzufinden [2]. Diese sind meistens aliphatische oder zyklische Kohlenwasserstoffe oder ihre Derivate. Für die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung werden α -Chlornaphtalin, Xylol und Decalin bevorzugt.

Wir bestimmten viskosimetrisch das Molekulargewicht des in Paraffinöl gelösten Polyäthylens.

Paraffinöl wurde als Lösungsmittel bisher nur zur Imprägnierung von Polyäthylene Packmaterial verwendet. Zu diesem Zweck wurde Polyäthylene in Paraffinöl gelöst und das zu imprägnierende Packmaterial in die heiße Lösung getaucht [3].

* Rheologische Untersuchungen makromolekularer Stoffe II.: Periodica Polytechnica (Ch) 1, 203 (1957)

Als Lösungsmittel des Polyäthylens für viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung scheint Paraffinöl gut verwendbar, weil

1. sich darin Polyäthylene bereits bei niedrigster Temperatur lösen bzw. daraus bei niedrigerer Temperatur ausscheiden als aus den übrigen.

2. Zwar könnte es gegen die Verwendung von Paraffinöl eingewendet werden, daß es keine einheitliche Substanz ist, sind zwischen engen Siedepunktsgrenzen aufgefangene Fraktionen genügend einheitlich. Das von uns verwendete Paraffinöl entspricht den Vorschriften des Ph. Hg. V. und kann als Paraffinkohlenstoff mit 20—21 Kohlenstoffatomen betrachtet werden.

Wir untersuchten die Viskosität der unter Hochdruck hergestellter Polyäthylene.

Auf Grund der Grenzviskosität von Polyäthylen mit bekanntem Molekulargewicht bestimmten wir in Paraffinöl die Konstanten K und α der Gleichung

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

bei 85° und 140° C. Ähnliche Messungen unter Anwendung anderer Lösungsmittel und bei anderen Temperaturen führten HARRIES, [5] MORAVETZ [6] und UEBERREITER [7] aus. Das Molekulargewicht der Substanz vom höchsten Polymerisationsgrad war 32 000. Die von uns aufgestellten Gleichungen sind daher nur bis zu diesem Molekulargewicht mit ausreichender Genauigkeit anwendbar.

Unter niedrigem Druck oder ohne Druck angefertigte Polyäthylene von bekanntem Molekulargewicht standen uns leider nicht zur Verfügung. Die erhaltenen Konstanten können daher auf solche Substanzen nicht ohne weiteres angewendet werden, da ihre Struktur [4] bekanntlich von den unter Hochdruck dargestellten Substanzen verschieden ist. Die Aufgabe weiterer Untersuchungen kann die Aufklärung der Frage sein, ob dieser Unterschied von Einfluß auf die in den Gleichungen vorkommenden Konstanten ist.

Ausführung der Messungen

Es wurden die Konstanten der folgenden Testsubstanzen bei 85° und bei 140° C gemessen:

1:	Molekulargewicht	14,000
2:	«	21,600
3:	«	32,000

Diese Polyäthylene wurden unter Hochdruck hergestellt, sie sind nicht fraktioniert und ihre Molekulargewichtsverteilung umfaßt ein ziemlich weites Gebiet [5].

Die physikalischen Daten des als Lösungsmittel verwendeten Paraffinöls sind die folgenden: (Siehe noch Ph. Hg. V)

Destillationsprobe: es wurde nach MNOSz-Norm 11,757-53 bei 760 mm Druck destilliert. Bei 330° C beginnt die Destillation. Dann gehen

bis	342° C	10	Volumprozent
«	350° C	50	«
«	358° C	60	«
«	362° C	70	«
«	380° C	80	«

über.

Brechungsexponent bei 20° C mit Zeiss-Abbe-Refractometer gemessen:

Fraktion	n_D^{20}
bis 342° C	1,4677
bei 342° C	1,4692
zwischen 340—346° C	1,4692—97
bei 347° C	1,4702
« 348° C	1,4705—10
« 350° C	1,4720
« 358° C	1,4730
zwischen 358—360° C	1,4748
« 364—380° C	1,4756
Rückstand	1,4810
nicht fraktioniertes Öl	1,4741

Dichte des verwendeten Paraffinöls D_{20}^{20} 0,8671

Messung der Viskosität wurde mit dem modifiziertem OSWALD-Viskosimeter verwirklicht. Durchmesser der Kapillare: 0,75 mm. Der Rauminhalt zwischen den beiden Marken ist 3,03 ml bei 20° C.

Ausführung der Einwaage wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg durchgeführt. Die Messungen wurden im Paraffinbad ausgeführt, dessen Temperatur ein Ultrathermostat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$ C konstant hielt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu ersehen.

Die übliche graphische Extrapolierung der Grenzviskosität wurde wegen ihrer Ungenauigkeit unterlassen. Wir rechneten dafür auf Grund des Prinzips der kleinsten Quadrate. Die berechneten Werte enthält Tab. 2.

Aus den Daten der Tab. 2 wurden ebenfalls mit Ausgleichsrechnung für K und α folgende Werte erhalten:

bei 85° C $\alpha = 0,7762$ und

$$K = 2,898 \cdot 10^{-4}$$

bei 140° C $\alpha = 0,5103$

$$K = 2,766 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 1

Muster	85° C		140° C	
	g/100 ml	η_{rel}	g/100 ml	η_{rel}
1	0,7952	1,4577	0,8016	1,4094
	0,3976	1,2120	0,4004	1,1561
	0,2019	1,1035	0,2296	1,0876
	0,1009	1,0464	—	—
2	0,8086	1,7848	—	—
	0,4043	1,3293	0,3974	1,2685
	0,2022	1,1463	0,2168	1,1346
	0,1011	1,0841	0,0948	1,0492
3	0,8086	2,0722	0,8684	1,5405
	0,4043	1,4021	0,4504	1,3174
	0,2022	1,1954	0,2084	1,1553
	0,1011	1,1004	0,1224	1,0484

Tabelle 2

Muster	Molekulargewicht	$[\eta]$ bei 85° C	$[\eta]$ bei 140° C
1	14000	0,4658	0,3691
2	21600	0,7338	0,4237
3	32000	0,8788	0,5634

Zwischen der Grenzviskosität und dem Molekulargewicht fanden wir folgende Zusammenhänge :

$$\text{bei } 85^\circ \text{ C } [\eta] = 2,898 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,7762}$$

$$\text{bei } 140^\circ \text{ C } [\eta] = 2,766 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,5103}$$

Es ist ersichtlich, daß mit steigender Temperatur der Wert von α abnimmt, der Wert von K dagegen zunimmt.

Zusammenfassung

Die Viskosität von Polyäthylen mit bekanntem Molekulargewicht wurde bei 85° und bei 140° C in Paraffinöl gemessen. Aus den mittels Ausgleichsrechnung erhaltenen Grenzviskositätswerten erhielten wir ebenfalls mit Hilfe von Ausgleichsrechnungen folgende Zusammenhänge zwischen der Grenzviskosität und dem Molekulargewicht:

$$\text{bei } 85^\circ \text{ C } [\eta] = 2,898 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,7762}$$

$$\text{bei } 140^\circ \text{ C } [\eta] = 2,766 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,5103}$$

Literatur

1. WESSLAU, H.: Makromol. Chem. **20**, 111 (1956).
2. ANONYM: Kunststoffe **44**, 154 (1955).
3. GUZETTA, G.: Materie Plastiche **19**, 433 (1953).
4. SCHÄFER, W.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 6110 (1953).
5. HARRIES, I.: J. Polymer Sci. **8**, 353 (1952).
6. MORAWETZ, H.: J. Polymer Sci. **6**, 117 (1951).
- . UEBERREITER, K., ORTHMANN, H.: J. Makromol. Chem. **8**, 21 (1952).

Prof. Z. CSÚRÖS I. GÉCZY M. GROSZMANN V. SPIEGEL	}	Budapest XI., Budafoki út 4—6. Ungarn
---	---	---------------------------------------