

183
184

SONDER-ABDRUCK

aus der

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

120. Band 1951, Heft 1—3

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

Aus dem Institut für technische Chemie der Technischen Hochschule Mailand

Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren

Von G. Natta und M. Baccaredda

Vorgetragen von G. Natta

Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen (Meßfrequenz = 4 MHz) in Hochpolymeren im geschmolzenen oder gelösten Zustand haben gezeigt (1), daß die Ultraschallgeschwindigkeit sich mit wachsendem Molekulargewicht merklich er-

höht (für das Polyisobutylene bei 20° von 1500 m/sec für ein Molekulargewicht von 3000 auf 1850 m/sec für ein Molekulargewicht von 200 000), während die Ultraschallgeschwindigkeit, auf die Fundamentalgruppe bezogen (Grundmolekular-Schall-

geschwindigkeit), unabhängig vom Molekulargewicht ist. Dabei wird die Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit errechnet als

$$\frac{\sqrt[3]{u \cdot m}}{\rho}$$

wobei m das Grundmolekulargewicht und ρ die Dichte ist. Für dieselben Polyisobutylene wie oben resultiert der konstante Wert 720 ± 2 .

Bei den kleinsten Polymerisationsgraden ergibt sich dagegen eine etwas höhere Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit (im Falle des Triisobutylens entspricht z. B. der Geschwindigkeit von 1237 m/sec bei 20° eine Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit von 790).

Die Ultraschallgeschwindigkeit und insbesondere die Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit hängt von der Zahl und Form der Verzweigungen im Molekül ab. Die experimentell zu erwartende Ultraschallgeschwindigkeit läßt sich additiv aus Werten für die einzelnen Gruppen oder Radikale, die die Fundamentalgruppe zusammensetzen, errechnen:

$$u = \left(\frac{\sum n_i \cdot R_i \cdot \rho}{\sum n_i \cdot m_i} \right)^3$$

In dieser Formel ist n_i die Zahl der Radikale pro Fundamentalgruppe mit dem Molekulargewicht m_i und dem Radikalbeitrag zur Geschwindigkeit R_i . ρ ist die Dichte der Polymeren.

Dabei soll mit Formfaktor das Verhältnis

$$f = \frac{u_{\text{exp}}}{u_{\text{ber}}}$$

zwischen experimentell beobachteten und der berechneten Geschwindigkeit bezeichnet werden. Die letztere wird unter Anwendung der Bindungsbeiträge zu den Geschwindigkeiten von Lagemann u. Corry (2) berechnet, die aus unverzweigten niedermolekularen Verbindungen stammen.

Für Substanzen mit sicher unverzweigten Molekülen wie Nylon und Polyäthylenoxyd ergeben sich die Formfaktoren zu 1 oder leicht darüber. Für Fischerparaffine mit der Schmelztemperatur 90° erhielten wir Faktoren in der Nähe von 1, ähnlich wie für natürliche Paraffine von niedrigeren Schmelztemperaturen. Polymere, die an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Kette Äthyl- oder Phenylgruppen enthalten, zeigen Faktoren der Größe 0,82, für Polymere, die zwei Methylgruppen an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Hauptkette enthalten wie das Polyisobutylene, ist der Faktor 0,80.

Im Butylgummi (Mischpolymerisat aus etwa 98% Isobutylene und etwa 2% Isopren), der sicher verzweigt ist, geht der Faktor in Cyclohexan- oder Heptanlösung auf 0,65 bis 0,70 herunter. Er ist damit tiefer als bei Naturkautschuk (0,90), Buna 32 (0,84) und hydriertem Buna 32 (0,82).

Neuere Messungen an verschiedenen Mustern von festem Polyäthylen verschiedener Herkunft und unterschiedlicher Molekulargewichte ergaben gelöst bei höheren Temperaturen in geschmolzenem Paraffin für Konzentrationen von 8—16,5% Ultraschallgeschwindigkeiten, die auf Werte zwischen 1198 und 1398 m/sec (bei 125°) gegenüber den zwischen 1530 und 1720 m/sec für 20° liegenden herabgesetzt waren.

In Tab. 1 sind die Resultate zusammengestellt, sämtlich bezogen auf eine Temperatur von 125°, da der größte Teil der Messungen bei dieser Temperatur ausgeführt wurde.

Tabelle 1

	c	u	ρ_1	ρ_f
Polythen ICI	5,87	1265	0,780	—
(Alte Muster von Jahr 1939)	11,44	1398	0,819	—
Polythen ICI (Mol. Gew. 15 000)	12,30	1229	0,809	0,798
Polythen ICI (Mol. Gew. 17 000)	12,58	1204	0,806	0,797
Polythen ICI (Mol. Gew. 19 000)	8,57	1307	0,800	0,789
	13,10	1327	0,798	
Polythen Bakelite Co. (Mol. Gew. 19 000)	8,00	1198	0,783	0,784
	16,44	1260	0,798	

u ist die Ultraschallgeschwindigkeit, ρ_1 ist die Dichte, die für die Polythene im geschmolzenen Zustand aus den Messungen in Lösungen von den Konzentrationen c_i (Gew. % der Polythene) extrapoliert wurden; ρ_f ist die pyknometrisch bei höheren Temperaturen bestimmte und auf 125° extrapolierte Dichte der geschmolzenen Polythene(3).

Die aus den konzentrierten Lösungen bestimmten Werte von ρ_1 sind größer als ρ_f . Wegen der Nichtidealität der Lösungen sollten die berechneten Formfaktoren nur eine angenäherte Bedeutung beweisen.

Die auf Grund der Dichten der Lösungen berechneten Werte des Formfaktors für die verschiedenen Proben liegen zwischen 0,90 und 1,00 und stimmen daher mit der Annahme, daß die Polythene je nach der Herstellungsmethode eine etwas verzweigte Struktur besitzen können, überein.

Die beobachteten größeren Dichten der konzentrierten Lösungen könnten der Gegenwart von orientierten Aggregaten der Polythenmoleküle zugeschrieben werden.

Charlesby (4) hatte in der Tat beobachtet, daß das geschmolzene Polythen bei einer Temperatur wenig oberhalb der Schmelztemperatur Anteile enthält, die nicht völlig ungeordnet sind.

Die Schallgeschwindigkeit des untersuchten amerikanischen Produktes ist viel niedriger als die des englischen Produktes ICI bei gleichem Molekulargewicht. Dieser Unterschied kann mit der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften und der Bearbeitungsfähigkeit der beiden Produkte in Beziehung gebracht werden. In der Tat erscheint das amerikanische Produkt auch bei sehr viel höheren Temperaturen als der Schmelztemperatur weniger flüssig als das englische und teilweise gequollen.

Der Formfaktor dieses letzten Produktes ergibt einen geringeren Wert ($\sim 0,95$), und dies würde darauf hindeuten, daß es sich um ein verzweigteres Produkt handelt — bei gleichem Molekulargewicht — als bei dem Produkt ICI (Formfaktor $\sim 1,00$).

Auch andere Polymere haben den Einfluß der Verzweigung gezeigt. Für verschiedene Polyester und Polyäther mit Verzweigungen an sauerstoffhaltigen Gruppen, für die der Schallgeschwindigkeitswert für den geschmolzenen Zustand aus sehr verdünnter Lösung extrapoliert wurde und deshalb mit gewisser Zurückhaltung betrachtet werden muß, ergaben sich Formfaktoren kleiner als 1 (Polyakrylmethylester 0,89, Polymethakrylmethylester 0,63, Polyvinylisobutylester 0,78).

Die Gegenwart von wenigen und langen Verzweigungen hat auf die Ultraschallgeschwindigkeit der Polymeren in Lösung einen geringen Effekt, wie die Gegenüberstellung von wäßrigen Stärkelösungen und von Dextrinen, die eine sehr hohe Ultraschallgeschwindigkeit zeigen, ergab.

Einen bemerkenswerten Einfluß auf die Ultraschallgeschwindigkeit hat die Dichte der Polymeren. Wichtig scheint, daß wir bei einigen Hochpolymeren und insbesondere bei Zellulosederivaten beobachtet haben, daß die Dichten in Lösungen, berechnet auf Grund der Additivität der spezifischen Volumina der Komponenten, merklich über der für das feste Polymere liegen.

Da unsere Extrapolationen der Ultraschallgeschwindigkeit auf der Hypothese des idealen Verhaltens der Mischungen hinsichtlich der spezifischen Volumina der Komponenten beruhen, können wir nicht, wenigstens im Augenblick, genaue Werte der Ultraschallgeschwindigkeit für irgendein Zel-

lulosederivat angeben, es sei denn, daß die geringeren Dichten im festen Zustand der Existenz von Mikrohohlräumen zugeschrieben werden können. Die Ultraschallgeschwindigkeit von Äthylzellulose (extrapoliert aus Gemischen von einem Teil Methanol und neun Teilen Benzol) ergab 1290 und die von Azethylzellulose in Azeton 1315. Für Trinitrozellulose in Azeton, bei denen wir großen Zweifel an der Idealität der Lösung haben, scheint die Ultraschallgeschwindigkeit noch viel tiefer zu liegen, wahrscheinlich unterhalb von 1000 m/sec.

Die Tab. 2 enthält die Mittelwerte der Ultraschallgeschwindigkeiten (m/sec) von verschiedenen von uns untersuchten polymeren Substanzen, die bei 20°C gemessen oder auf 20°C extrapoliert wurden, sowie die entsprechenden Formfaktoren.

Tabelle 2

Naturparaffin Schm. P. 60°	1421	1,00
Fischerparaffine Schm. P. 90°	1497	1,02
Polyäthylen ICI M. Gew. 19 000	1600	1,00
Polyäthylen Bakelite Co. M. Gew. 19 000	1535	0,95
Polyäthylenoxyd	1602	1,03
Nylon 6,6	1680	1,00
Polyisobutylene (niedrigmolekular)	1495	0,80
Polyisobutylene B 6	1460	0,79
Polyisobutylene B 15	1485	0,79
Polyisobutylene B 200	1848	0,79
Butylgummi	1395	0,65
Polyäthylbutylen (niedrigmolekular)	1395	0,82
Polystyrol M. Gew. 40 000	1500	0,82
Naturgummi	1620	0,90
Naturgummi gereinigt	1530	0,85
Buna 32	1435	0,82
Buna 32 hydriert	1530	0,82
Polyvinylisobutyläther	1160	0,78
Polymethylakrylat	1257	0,89
Polymethylmetakrylat	1265	0,63
Stärke (löslich)	1750	n.b.
Dextrine	1980	n.b.
Äthylzellulose (45—46% C ₂ H ₅ O)	1290	n.b.
Azethylzellulose (2 ¹ / ₂)	1315	n.b.
Nitrozellulose (3)	830	n.b.

Schrifttum:

- 1) Natta, G. u. M. Baccaredda, Gazz. Chim. Ital. 79, 364 (1949); J. Polymer Sci. 4, 533 (1949); Makromol. Chem. 4, 134 (1949).
- 2) Lagemann, R. T. u. J. E. Corry, J. Chem. Phys. 10, 759 (1942).
- 3) Natta, G. u. M. Baccaredda-Rend. Accademie Lincei (8) 4, 360 (1948).
- 4) Charlesby, Proc. Phys. Soc. 57, 510 (1945).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: G. Schmid (Stuttgart)

Mit 1 Abbildung

G. Schmid (Stuttgart). In der Schallgeschwindigkeit liegt eine Stoffkonstante vor, die durch die hochgezüchteten Meßmethoden der neueren Ultraschallexperimentiertechnik heute mit größter Genauigkeit und in kürzester Zeit zugänglich ist. Die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit auf einige Promille genau zu bestimmen, ist heute eine Angelegenheit, die ein angelernter Laborant mit einer vorhandenen Apparatur in wenigen Minuten erledigen kann. Ich glaube, daß diese so leicht zugänglich gewordene Naturkonstante für die Chemie noch viel zu wenig ausgenützt wird. Es ist daher sehr erfreulich, daß uns der Herr Vortragende mit seiner Methode einen Weg gezeigt hat, auf dem man selbst so schwierige Fragen wie die Verzweigung von Makromolekülen mit Hilfe von Schallgeschwindigkeitsmessungen mit Erfolg angehen kann. Auf den Vorschlag, die Diskussion in drei Hauptpunkte zu gliedern, nämlich 1. anschauliche Deutung der Additivität, 2. Beziehung zum elastischen Verhalten, 3. Auswirkung von Dichteschwankungen in Hohlräumen, hat Herr Natta bereits einige ergänzende Bemerkungen zu jedem Punkte vorbereitet. Ich möchte vorschlagen, daß wir zuerst Punkt 1 und 2 zusammen diskutieren, und bitte Herrn Natta, zunächst die ergänzenden Ausführungen zu diesen beiden Punkten zu machen.

G. Natta (Milano). 1. Deutung der Additivitätsregel: Die Gleichung von Rama Rao

$$\frac{\sqrt[3]{u}}{\rho} M = \sum R_i,$$

in der R_i additive Atomwerte darstellen, ist rein

empirisch. Da $\frac{\sqrt[3]{u}}{\rho}$ praktisch unabhängig von der Temperatur ist, gilt dasselbe auch für $\sum R_i$. Lagemann und Corry haben in die Rama-Rao-Gleichung anstatt der Atomkonstanten die Bindungskonstanten eingeführt. Wir haben bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten durch Einführung von Radikalkonstanten, anstatt der Atomkonstanten, besonders für verzweigte Moleküle, beobachtet. Für niedrigmolekulare Verbindungen ergibt die Additivitätsregel sehr gute Übereinstimmung ($\pm 1\%$ bis $\pm 10\%$) für unverzweigte Moleküle. Für verzweigte Moleküle gibt es größere Unterschiede, die man vermindern kann (auf 1%), wenn man einen Koeffizienten zu der Radikalkonstanten für die Lage der Verzweigung in der Kohlenstoffkette einführt. Dieser Koeffizient ist kleiner als 1 und umso kleiner, je weiter die Verzweigung von dem Ende der Kette entfernt liegt. Für die sehr langen Moleküle von Hochpolymeren nimmt dieser Koeffizient den niedrigsten Wert an. Daher haben wir als Formfaktor das Verhältnis zwischen der experimentellen und der für unverzweigte Struktur berechneten Schallgeschwindigkeit gewählt. Es gibt dies ein Maß für Zahl und Größe der Verzweigungen.

2. Beziehung zum elastischen Verhalten: In einer Flüssigkeit besteht zwischen Schallgeschwindigkeit und adiabatischer Kompressibilität die bekannte Beziehung: $u = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot \beta}}$. Die elasti-

schen Eigenschaften im flüssigen Zustand sind von ganz anderer Art als im festen Zustand. Dasselbe gilt für die Schallgeschwindigkeit. Z.B. besitzt Naturgummi im festen vulkanisierten Zustand eine außerordentlich niedrige Schallgeschwindigkeit (54 m/sec), in gelöstem unvulkanisierten Zustand aber die normale (ungefähr 1550 m/sec). Die Bildung von Mizellen oder von Molekül-Aggregaten in Lösung oder im geschmolzenen Zustand vergrößert nach unseren Messungen im allgemeinen die Schallgeschwindigkeit und sollte in Beziehung zu einer Verminderung der Kompressibilität stehen. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Struktur und der Verzweigung der isomeren Moleküle könnte nicht nur in Beziehung zu den intermolekularen freien Räumen stehen, sondern müßte auch einem Unterschied im inneren elastischen Verhalten der einzelnen Moleküle zugeschrieben werden.

G. Schmid (Stuttgart). M. R. Rao¹⁾ hat für niedermolekulare Substanzen gefunden, daß der Ausdruck

$$S = \frac{u^{1/3} M}{\rho}$$

(u = Schallgeschwindigkeit, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte) für nichtassoziierte Flüssigkeiten eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist, und hat diese Konstante S „molekulare Schallgeschwindigkeit“ genannt. Ob diese Bezeichnung für eine Größe, die nicht die Dimension einer Geschwindigkeit hat, besonders glücklich ist, darüber wollen wir, so möchte ich vorschlagen, jetzt nicht diskutieren. Rao fand außerdem, daß sich die S -Werte für chemische Verbindungen aus atomaren Inkrementen additiv zusammensetzen lassen. Herr Natta hat nun offenbar diese auch von anderer Seite²⁾

bestätigte Regel der Konstanz des Ausdrucks $\frac{u^{1/3} M}{\rho}$

auf die makromolekularen Substanzen ausgedehnt, wobei aber bei den Höherpolymeren nicht etwa das Molekulargewicht selbst, sondern das Grundmolekulargewicht eingesetzt werden muß. Der Ausdruck $\frac{u^{1/3}}{\rho}$ scheint also nicht nur unabhängig von

der Temperatur, sondern auch vom Polymerisationsgrad zu sein. Zur Einleitung der Diskussion über die Beziehung dieser auffallenden Konstanz zum elastischen Verhalten der Flüssigkeiten darf ich vielleicht vorweg folgende Konsequenz ziehen. Setzen

wir voraus, daß $\frac{u^{1/3}}{\rho} = \text{const.}$ ist, bedenken wir weiter, daß nach einer grundlegenden Formel der theoretischen Akustik

$$u = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad} \cdot \rho}}$$

ist, so können wir diese beiden Formeln kombinieren zu

$$\beta_{ad} \cdot \rho^2 = \text{const.}$$

Darin ist β_{ad} die adiabatische Kompressibilität der Flüssigkeit. Die auffallende Konstanz der sogenannten molekularen Schallgeschwindigkeit würde dann anders ausgedrückt heißen, daß eine sehr kleine

¹⁾ Rao, M. R., Ind. Phys. 14, 109 (1940); J. Chem. Phys. 9, 682 (1942).

²⁾ Lit. s. L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendungen in Wissenschaft und Technik (Stuttgart 1944).

Dichteabnahme, also eine kleine Dilatation durch Erwärmung oder Änderung des Polymerisationsgrades eine relativ große Zunahme der Kompressibilität zur Folge hätte und umgekehrt. Vielleicht empfindet man die Konstanz von $\beta_{ad} \cdot \rho^7$ als ganz plausibel, da bei einem Auseinanderrücken oder Zusammenpressen der Moleküle die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen ihnen zweifellos mit einer hohen Potenz ihres gegenseitigen Abstandes ab- bzw. zunehmen. Jedenfalls ist die Konstanz des Ausdrucks $\beta_{ad} \cdot \rho^7$ eine notwendige Folgerung aus der Konstanz der sogenannten molekularen Schallgeschwindigkeit, die an niedermolekularen Substanzen schon von verschiedener Seite bestätigt worden ist.

F. H. Müller (Marburg). (Nachträglich). Es ist vielleicht ganz interessant, daß nach der kürzlich veröffentlichten molekularkinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, von K. Altenburg (Kolloid.-Z. 117, 153 [1950]) nicht, wie aus obiger Gleichung folgend:

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = 7 \frac{\delta\rho}{\rho}$$

sondern

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = 3 \frac{\delta\rho}{\rho}$$

resultiert. Dabei ist die Altenburgsche Formel für die Schallgeschwindigkeit durchaus der von Schaafs (Z. phys. Chem. 194, 28, 39, 66, 170 [1944]) angegebenen und experimentell geprüften analog. Die Theorie scheint also noch nicht vollkommen entwickelt zu sein.

A. Sippel (Freiburg/Br.). Es besteht anscheinend eine ausgesprochene Analogie zu der Parachormethode. Diese Methode eignet sich ebenfalls, wenn man von dem valenztheoretischen Gewand, in dem sie ursprünglich von Sugden dargestellt wurde, absieht³⁾, dazu, 1. Ringbildung und 2. Verzweigung des Moleküls nachzuweisen; 3. ist auch der Parachor nicht ganz unabhängig von der Kettenlänge, d. h. die Additivität wird auch in diesem Falle durch sehr lange Ketten gestört.

G. Schmid (Stuttgart). Nach Beobachtungen von Lagemann und Dunbar⁴⁾ gibt es einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der molekularen Schallgeschwindigkeit und dem Parachor; er lautet:

$$S = a + b \cdot x,$$

worin a und b innerhalb einer homologen Reihe Konstanten sind und x der Parachor ist. Diese Beziehung gilt aber nicht nur für den Parachor, sondern auch für eine Reihe anderer Größen, die ein Ausdruck für das Eigenvolumen der Moleküle sind und sich durch Inkremente additiv zusammensetzen lassen, z. B. für die Molrefraktion, das inkompressible Volumen der van der Waalschen Gleichung, das kritische Volumen usw. Von allen diesen Größen dürfte aber die molekulare Schallgeschwindigkeit am leichtesten und genauesten zugänglich sein.

G. Natta (Milano). Wir haben eine Proportionalität zwischen der molekularen Ultraschallgeschwindigkeit U und dem Parachor P für nichtpolare Substanzen, z. B. für Kohlenwasserstoffe, beobachtet. Darüber hat Baccaredda kürzlich eine

Arbeit veröffentlicht⁵⁾. Z. B. entspricht der Erniedrigung von U wegen Verzweigung eine Erniedrigung von P. In der folgenden Tabelle sind die Werte von U und P und U/P für verschiedene Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Tabelle 1

Substanz	$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{3}{M} \cdot \frac{1}{U}$	$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{4}{M} \cdot \frac{1}{P}$	P/U
n-Heptan	1538	310,1	0,2016
2-Methylhexan	1533	309,1	0,2016
3-Methylhexan	1522	306,8	0,2016
3-Aethylpentan	1513	304,2	0,2011
2,2-Dimethylpentan	1526	305,3	0,2001
2,4-Dimethylpentan	1526	306,5	0,2008
2,3-Dimethylpentan	1512	304,3	0,2013
3,3-Dimethylpentan	1505	304,0	0,2020
2,2,3-Trimethylbutan	1500	301,4	0,2009
n-Pentan	1154	231,0	0,2002
1,n-Penten	1076	218,2	0,2028
Cyclopentan	1008,9	205,0	0,2031
Cyclopenten	941,0	192,8	0,2049
n-Hexan	1346	270,6	0,2010
1,n-Hexen	1268	258,2	0,2036
Methylcyclopentan	1200	243,8	0,2031
Cyclohexan	1172,0	241,8	0,2063
Methylcyclopenten	1130	232,9	0,2061
Cyclohexen	1113,8	230,4	0,2068
Benzol	976,6	206,0	0,2111
n-Heptan	1538	310,1	0,2016
1,n-Hepten	1460	298,1	0,2042
Aethylcyclopentan	1380	283,8	0,2056
Methylcyclohexan	1356	280,9	0,2072
Methylcyclohexen	1304	269,4	0,2066
Toluol	1168	246,0	0,2106
n-Oktan	1728	350,8	0,2016
1,n-Oktan	1654	338,2	0,2045
Propylcyclopentan	1586	323,8	0,2042
Aethylcyclohexan	1556	320,9	0,2062
1,1-Dimethylcyclohexan	1540	316,1	0,2052
o-Xylol	1340	283,3	0,2114
m-Xylol	1356	284,3	0,2096
p-Xylol	1357	283,8	0,2091
Aethylbenzol	1345	283,6	0,2108

Was die experimentelle Bestimmung von U und P betrifft, so möchte ich betonen, daß die Schallgeschwindigkeit viel weniger empfindlich gegen chemische Verunreinigung ist als der Parachor.

³⁾ Sugden, S., Ber. 63, 2185 (1930).

⁴⁾ Lagemann u. Dunbar, J. Phys. Chem. 49, 428 (1945).

⁵⁾ Baccaredda, M., Chimica e Industria 32, 155 (1950).

A. Nielsen (Hamburg). Da der Herr Vortragende nur Beispiele von unvulkanisiertem Kautschuk angeführt hat, sei gefragt, wie die Verhältnisse bei vulkanisiertem Kautschuk liegen. Die Schalleitung in vulkanisiertem Kautschuk ist bekanntlich um eine Zehnerpotenz niedriger als bei anderen Werkstoffen. Sie liegt in der Größenordnung von 40 m pro Sekunde. Gegenüber den angegebenen Werten von unvulkanisiertem Kautschuk, die aus dem Versuch hervorgehen, bedeutet dies eine überraschende starke Verminderung der Schallgeschwindigkeit. Gibt es einen Übergang zwischen beiden Werten, und wo liegt dieser Übergang? Gibt es eine Beziehung zwischen der Fortleitung des Ultraschalls und dem Vernetzungsgrad, welcher bei der Vulkanisation erreicht wird?

G. Natta (Milano). Alle unsere Messungen wurden in flüssigem (geschmolzenen oder gelösten) Zustand durchgeführt. Nur durchsichtige und nicht zu viskose Flüssigkeiten kann man durch optische Methoden untersuchen. Daher war es unmöglich, vulkanisierten Kautschuk zu prüfen. Die Lösungen von unvulkanisiertem Kautschuk und von Buna 32 gaben Ergebnisse, die mit denen übereinstimmen, die man aus der bekannten Struktur und Verzweigung dieser Verbindungen voraussehen kann.

G. Schmid (Stuttgart). Ich darf vielleicht noch einmal betonen, daß es sich bei den Messungen von Herrn Natta, mit dem ich mich vor dem Vortrag eingehend unterhalten habe, im allgemeinen um Extrapolationen handelt. Die Messungen werden immer an flüssigen Systemen durchgeführt. Da die interessierenden Substanzen jedoch oft in fester Form vorliegen, werden sie entweder in einem Lösungsmittel gelöst und aus dem Konzentrationsverlauf der Schallgeschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit der reinen Substanz extrapoliert, oder sie werden geschmolzen und aus dem Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit der unterkühlt flüssigen Substanz bei Zimmertemperatur extrapoliert. Beide Extrapolationen führen, wie schon W. Schaaffs⁷⁾ gezeigt hat, zu ziemlich dem gleichen Wert; auch ist der erstere Wert weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Lösungsmittels.

A. Nielsen (Hamburg). Bei der Aufnahme des Ultraschalles in Gegenständen, welche den Ultraschall nur langsam leiten, müßte eine Erwärmung auftreten. Kann man diese Erwärmung ausnutzen, um solche Gegenstände mit Ultraschall zu erhitzen?

G. Natta (Milano). Unsere Messungen wurden in einem Thermostaten ausgeführt. Die angewandte elektrische Energie betrug 30 Watt, von denen nur einige Prozente in Ultraschallenergie umgewandelt wurden. Das Volumen der geprüften Flüssigkeiten war im allgemeinen 20 cm³, die kühlende Oberfläche 30 cm². Um die Messungen bei konstanter Temperatur auszuführen und den Einfluß jedweder Erwärmung zu verhindern, dauerte die Schallstrahlung bei jeder endgültigen Messung nur 2-4 Sekunden. Die innere Temperatur ist immer kontrolliert worden, und die Temperaturschwankungen sind im allgemeinen innerhalb von $\pm 0,1^\circ$ C geblieben.

⁷⁾ Schaaffs, W., Z. Phys. 105, 658 (1937).

G. Schmid (Stuttgart). Man kann mit Ultraschall natürlich zähe Flüssigkeiten erwärmen, die ihn ja stark absorbieren. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Eindringtiefe der Erwärmung gerade bei sehr zähen Flüssigkeiten meist nur gering ist, da der Schall schon in dünner Schicht völlig absorbiert wird. Man erhält also nicht etwa wie bei den elektrischen Kurzwellen gleichmäßige Durchwärmung.

W. Meskat (Dormagen). Ist es möglich, Lösungen von Azetylzellulose sowie von Zellstoff in Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen auf diesem Wege zu untersuchen, und inwieweit erhält man hier eine neue Methode, verschiedene Ordnungszustände dieser Stoffe in Lösungen zu bestimmen, evtl. Aussagen über die Verteilung der mehr oder weniger geordneten Bereiche zu machen?

G. Natta (Milano). Wir sind experimentell nur für die Untersuchungen von Flüssigkeiten ausgerüstet. Daher können wir keine Messungen in festem Zustand ausführen. Die festen Hochpolymeren aber, die wir in gelöstem Zustand prüfen, müssen die Bedingung erfüllen, daß sich ihre Lösungen hinsichtlich der Dichte-Volumen-Konzentrationsänderung ideal verhalten.

R. Hosemann (Treysa). Ist die Bedingung erfüllt, daß die Kettenlänge klein gegenüber der Wellenlänge ist?

G. Natta (Milano). Die Kettenlänge war stets für die von uns untersuchten Hochpolymeren kleiner als die experimentelle halbe Wellenlänge (0,01-0,02 cm) bei der von uns verwendeten Frequenz (4 MHz). Daher war die von Herrn Hosemann genannte Bedingung immer erfüllt.

Nur in einem Fall, für eine durchsichtige Azetonlösung von einem besonderen Muster von Azetylzellulose, konnten wir kein Ultraschallgitter beobachten.

Wegen anderer anomaler Eigenschaften der Lösungen dieser Probe, die eine vernetzte Struktur voraussehen ließen, haben wir nur ungenügende Hinweise dafür, daß das anomale Verhalten hinsichtlich der Bildung des Ultraschallgitters der Größe der Molekularaggregate zuzuschreiben ist.

A. Peterlin (Ljubljana). Man weiß, daß die Makromoleküle für jede Formänderung eine gewisse Zeit nötig haben, was W. Kuhn durch Einführung der inneren Viskosität zum Ausdruck brachte. Im Schallfelde treten so schnelle Volumverformungen auf, daß die Makromoleküle wegen der endlichen Einstelldauer nicht folgen können. Darauf führt man teilweise den Abbau solcher Moleküle im Schallfelde zurück. Diese Steifheit müßte sich in einer Verminderung der adiabatischen Kompressibilität und somit in einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit auswirken. In der Nähe der Einstellzeit des Makromoleküls müßte man außerdem auch Dispersion finden. Am ehesten könnte man einen solchen Effekt bei den verhältnismäßig steifen Zellulosen finden, die leider in Schmelze nicht zu erhalten sind.

Im gleichen Sinne wirkt die gegenseitige Verknäulung der langen Molekülketten, durch welche weit entfernte Gebiete miteinander durch Kräfte verbunden sind, wie man es z. B. recht deutlich bei der Viskosität sieht. Die Rückstellkraft bei der Volumendeformation in der Schallwelle müßte die

Schallgeschwindigkeit anwachsen lassen. Der Effekt ist allerdings sehr klein, am größten bei den ganz kurzen Ketten, was mit den Messungen von Herrn Natta gut übereinstimmt.

G. Natta (Milano). Was die Abhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit von dem Polymerisationsgrad betrifft, so hatten wir beobachtet, daß die Ultraschallgeschwindigkeit für Polyisobutylen (MG. 2000—200000) mit dem Molekulargewicht regelmäßig, d. h. proportional mit der dritten Potenz der Dichte, zunimmt. Der Formfaktor bleibt daher konstant und ist unabhängig vom Molekulargewicht. Nur für die kleinsten Polymerisationsgrade (z. B. Di- und Tri-isobutylen) ist der Formfaktor merklich größer.

E. Jenckel (Aachen). Wenn ich recht verstanden habe, werden eben beim Mono-, Di- und Triisobutylen andere Werte gefunden als beim Polyisobutylen. Das ist doch der gesuchte Effekt.

A. Peterlin (Ljubljana). Ja. In der Tat scheinen nach den Natta'schen Messungen diese Effekte durch die Dichteänderung völlig überdeckt zu sein. Man wird zum Schlusse geführt, daß die innere Verkettung der langen Makromoleküle mit den entsprechenden statistischen Kräften zu einer so großen Dichteerhöhung führt, daß dadurch die Versteifung des Materials wettgemacht wird. Nach ganz rohen Überschlagrechnungen verschwindet die Versteifung der Schmelze bei großem M und würde höchstens bei den niedrigsten Polymerisatemeßbar werden, wo gerade die statistischen Betrachtungen sehr unzuverlässig werden. Der Effekt liegt in der Richtung, wie es den Natta'schen Messungen an Tri-isobutylen entspricht, d. h. die niedrigsten Polymeren zeigen einen größeren Wert der Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit als die höheren Glieder.

G. Schmid (Stuttgart). Die zu erwartende Dispersion liegt wahrscheinlich bei sehr viel niedrigeren Frequenzen. Wir haben selbst Versuche des Abbaus von Makromolekülen in verdünnter Lösung mit Ultraschall durchgeführt⁸⁾ und erwarteten ein Nachlassen der Abbauwirkung mit fallender Frequenz, weil wir annahmen, daß nur bei sehr hohen Frequenzen (Schwingungsdauer \ll Relaxationszeit der Mikro-Brownschen Bewegung) das makromolekulare Gelgerüst gegen die Schallwellen steif genug ist, um von ihnen zerrissen zu werden. Wir konnten allerdings bis auf 10 kHz herab bisher noch kein Nachlassen der Abbauwirkung beobachten.

H. A. Stuart (Hannover). Bleibt die Gültigkeit der Additivitätsregel bestehen, wenn man statt mit Grundmolekülen mit Segmenten rechnet?

G. Natta (Milano). Es ist praktisch gleichgültig bei der Anwendung der Additivitätsregel, sich auf Grundmoleküle oder auf bestimmte Segmente zu beziehen.

W. Knappe (Darmstadt). Im Hinblick auf die von Nielsen aufgezeigte Möglichkeit der Erwärmung von Kunststoffen mittels Ultraschall erscheint die Untersuchung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz sinnvoll. Dort, wo eine

Dispersion der Geschwindigkeit auftritt, ist gleichzeitig ein Bereich starker Absorption zu erwarten. Solche Untersuchungen bilden eine wesentliche Ergänzung zu den Messungen der E-Modul-Dispersion von F. H. Müller, die somit auf den Bereich hoher Frequenzen ausgedehnt werden, und zu den dielektrischen Messungen von Würstlin, die hierdurch ihr Analogon für die unpolaren Substanzen finden.

G. Schmid (Stuttgart). Die Ultraschallabsorption, die notwendig mit Dispersion verknüpft ist, ist für Gase sehr eingehend experimentell untersucht und theoretisch durchdiskutiert. Es ist sicher, daß auch in Flüssigkeiten mit der Dispersion eine Absorption im gleichen Frequenzbereich zu erwarten ist. Aber die Absorptionsmessungen sind wesentlich unangenehmer und ungenauer durchführbar als die Schallgeschwindigkeitsmessungen.

F. H. Müller (Marburg/L.). (Nachträglich). Natürlich wäre es erwünscht, auch mechanisch das gesamte Frequenzspektrum von 0 bis zu den höchsten Frequenzen zu kennen. Leider erfordert dies noch wesentlich höhere vielseitige apparative Aufwendung als im dielektrischen Falle. Wir hatten z. B. auch schon daran gedacht, durch optische und Wärmeleitungsmessungen sogar das Gebiet der Hyperschallwellen einzubeziehen.

A. Matthes (Wolfen). Die gefundenen Formfaktoren geben, wenn man sie als Maßstab für vorhandene oder nicht vorhandene Verzweigung der Molekülketten betrachtet, deutliche Parallelen mit dem Ausfall der $([\eta]P)$ -Funktionen (Beziehung zwischen Viskositätskennzahl und Polymerisationsgrad) der untersuchten Stoffe und interessieren den Chemiker deshalb lebhaft. Besonders wichtig erscheint es, auf diese Weise zunächst einmal die völlig unverzweigten Stoffklassen ausfindig zu machen.

G. Natta (Milano) (mit 1 Abb.). 3. Auswirkung von Dichteschwankungen u. Hohlräumen. Nach der empirischen Regel von Rama Rao ist die Schallgeschwindigkeit der 3. Potenz der Dichte proportional. Daher übt jede Dichteschwankung einen sehr großen Einfluß aus. Bei idealen binären Lösungen gilt die von uns angegebene Regel:

$$u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1 \rho_1} + \frac{1-x}{u_2 \rho_2}\right) \rho_x}$$

Wenn man die Schallgeschwindigkeit u_1 von einem und die Dichte der beiden Bestandteile und außerdem ρ_x der Mischung kennt, kann man sehr genau die Schallgeschwindigkeit der anderen Komponente aus der Geschwindigkeit u_x der Mischung bestimmen⁹⁾.

Die Dichteschwankungen der nichtidealen Mischungen beeinflussen in sehr starker Weise die Schallgeschwindigkeit, und die oben genannte Regel ist nicht mehr gültig.

Bei hochmolekularen Verbindungen (z. B. bei Zellosedervaten) können in festem Zustand Hohlräume vorhanden sein. In den Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln kann man daher viel größere Dichten beobachten als in festem Zustand.

⁸⁾ Schmid, G. und W. Poppe, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 53, 28 (1949).

⁹⁾ Natta, G. und M. Baccaredda, Rend. Acc. Lincei (8) 4, 360 (1948).

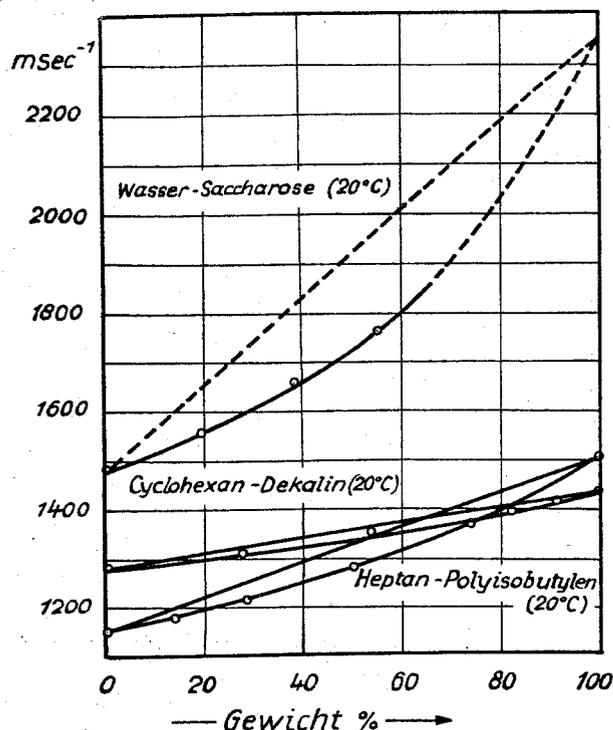


Abb. 1 In der Abbildung sind die experimentellen Werte von u_z und die berechneten (untere Kurven) mit der oben genannten Formel verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend

Die wesentlich größere Schallgeschwindigkeit in der Richtung der Faser als in der senkrechten Richtung in Zellulose in festem Zustand (z. B. 4670 und 1390 m/sec. für Esche-Holz) ist der Wirkung der Hohlräume zuzuschreiben.

Die Bildung von Aggregaten oder von Mizellen erhöht die Schallgeschwindigkeit. Man findet diese Erscheinung nicht nur im Fall der hochpolymeren Substanzen (Polythene), sondern auch bei wässrigen und alkoholischen Lösungen von Seifen (Natrium-Ölsäure, Kalium-Laurinsäure) und bei einigen nicht ionischen Waschmitteln (Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd mit Kaprylalkohol) in dem Gebiet, in dem Mizellen existieren.

Baccaredda und Mitarbeiter haben für die obengenannten Lösungen kleinere Kompressibilitätswerte im Vergleich zu jenen, die man für ideale Lösungen erwarten sollte, beobachtet.

W. Meskat (Dormagen). Es wäre doch von besonderer Bedeutung, wenn man mit dieser Methode auch die Dichteänderung in Lösungen bestimmen und damit gewisse Aussagen über einen inhomogenen Zustand der Lösung machen könnte. Es ist dies von Bedeutung im Zusammenhang mit bestimmten Spinnlösungen.

G. Schmid (Stuttgart). Es wäre wohl vor allem interessant, einmal Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration auf ihre Schalldispersion zu untersuchen. Die Seifenlösungen gehen ja bei einer bestimmten kritischen Konzentration sehr plötzlich aus dem molekulardispersen Zustand in Mizellen über, was sich z. B. in einem plötzlichen starken Abfall der Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen und Anstieg des Debye-Effektes bei hohen Fre-

quenzen bemerkbar macht¹⁰). Hier ist zweifellos bei derselben Konzentration auch eine Unstetigkeit in der Schallgeschwindigkeit und Schalldispersion zu erwarten.

G. Natta (Milano). Für ideale Lösungen, bei welchen die Additivität der Volumina bei Mischvorgängen gilt, ist der berechnete Wert der Ultraschallgeschwindigkeit der gelösten Substanz unabhängig von der Konzentration. Diese Erscheinung war z. B. für Lösungen von Polyisobutylen in n-Heptan genau verifiziert, aber nicht für die Lösungen von Polythenen in Paraffin.

Die Lösungen von Seifen, die Mizellen bilden, ergaben höhere Dichten und Ultraschallgeschwindigkeiten als die, die aus idealen Lösungen zu erwarten waren¹¹).

Eine ausführliche Untersuchung auf diesem Gebiet für andere Hochpolymere könnte interessante Angaben über den Zustand der Hochpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln liefern.

Pawłowski (Dormagen). Spinnlösungen sind partiell homogen. Kann man über den Zustand in Spinnlösungen, der sich ja zeitlich dauernd ändert, rasch Aussagen aus solchen Schallgeschwindigkeitsmessungen gewinnen? Ist insbesondere polymereinheitlich und polymeruneinheitlich unterscheidbar?

G. Natta (Milano). Derartige Dinge wurden noch nicht gemessen. Ich bitte um Zusendung der Lösungen.

Pawłowski (Dormagen). Die Lösungen sind leider nur kurze Zeit haltbar. Dies ist daher nicht möglich.

H. A. Stuart (Hannover). Sind molekulardispers und nichtmolekulardispers Systeme unterscheidbar?

G. Natta (Milano). Wenn die Systeme nicht zu viskos sind, sollten molekulardispers und nichtmolekulardispers Systeme in den meisten Fällen unterscheidbar sein. Doch für sehr viskose Lösungen, in denen der Ultraschall stark absorbiert wird, sind Messungen der Schallgeschwindigkeit sehr schwierig.

G. Schmid (Stuttgart). Diese Frage hängt wohl eng mit der zusammen, ob die Dichtekurven linear sind oder nicht!

W. Meskat (Dormagen). Da die Formeln wahrscheinlich auch hier nur für ideale Lösungen gelten, müßte versucht werden, diese Formeln zu erweitern, um Unterschiede auch in nichtmolekulardispersen Lösungen zu erfassen.

A. Münster (Mannheim). Die Forderung der Volumenadditivität ist im Gebiet der osmotischen Messungen, wie zahlreiche Untersuchungen zeigen, mit großer Annäherung erfüllt. Die Messungen könnten daher bis zu Konzentrationen von mindestens 0,5–1 g/l ausgeführt werden.

¹⁰) Schmid, G. und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. 44, 651 (1938).

¹¹) Baccaredda, Baldacci e Danusso in „Annali di Chimica“ 1950 (im Druck).

G. Natta (Milano). Die Messungen von Schallgeschwindigkeiten an hochpolymeren Substanzen sind ziemlich jung und leider bis jetzt nur an einer begrenzten Zahl von Verbindungen ausgeführt worden. Daher stehen zu wenige Angaben zur Verfügung, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zur Lösung struktureller Fragen zu beurteilen.

Nach unserer Erfahrung sind wir der Meinung, daß diese neue Methode große Möglichkeiten gibt, und dies nicht nur für den Fall von idealen, sondern auch bei nichtidealen Lösungen, da die Abweichungen aus der Idealität wahrscheinlich mit besonderen Assoziations- und Solvatations-Erscheinungen oder Mizellenbildung in Beziehung stehen.

Es wäre auch sehr interessant, die Ultraschallgeschwindigkeit direkt an kleinen Proben (Filmen, Fäden usw.) von festen, ev. orientierten Substanzen messen zu können, aber leider gibt es für diesen Zweck noch keine so einfache Methode wie diejenige, die man für die Flüssigkeiten zur Verfügung hat.

O. Kratky (Graz). Ich wollte gar nichts mehr zum Thema sagen, sondern habe das Wort nur erschlichen, um im Namen der Tagungsteilnehmer — ich spreche sicher allen aus dem Herzen — Herrn Kollegen Müller unseren wärmsten Dank zum Ausdruck zu bringen. Ich bewundere Herrn Müller,

daß er das zustande gebracht hat. Es muß ein außerordentliches Stück Arbeit gewesen sein. Wer einmal als Funktionär einer wissenschaftlichen Gesellschaft gezwungen war, dafür zu sorgen, daß sich rechtzeitig ein Redner bereit erklärt zu kommen und dann auch wirklich da ist, der versteht, was es bedeutet, eine so große Reihe von Rednern zur Zusage und Reise zu bewegen. Und schließlich auch noch die Manuskripte vorher und rechtzeitig in die Hand zu bekommen! Wenn schon nicht alle n , so doch wenigstens $n-1$ (das fehlende „schwarze Schaf“ bin ich, aber auf das eine kommt es dabei nicht an). Es ist schon eine besondere Leistung, daß er alles das zustande gebracht hat, ganz auf sich gestellt, ohne bestehende Organisation oder Gesellschaft.

Das Verdienst wird nicht nach der Arbeitsleistung (τ) allein, sondern vor allem nach dem Erfolg gemessen. Daß diese Tagung ein durchschlagender Erfolg war, wird keiner von uns bezweifeln. Wir haben uns zusammengekämpft und gehen mit wertvollen Anregungen bereichert nach Hause, die sich zweifellos fruchtbar auswirken werden. Ich bin überzeugt, daß Herr Kollege Müller durch seine Tat die Entwicklung der hochpolymeren Wissenschaft für die nächste Zeit sehr entscheidend beeinflußt und gefördert hat. Dafür wollen wir ihm nochmals unseren herzlichsten Dank sagen.