

~~238~~

201

~~279~~

Sonderdruck aus
DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE
Band XXVIII · Heft 2 · 1958

DR. ALFRED HÜTHIG VERLAG GMBH · HEIDELBERG

ZUSAMMENFASSUNG:

Die dilatometrische Kurve und volumetrische Vergleichsdaten eines isotaktischen und eines ataktischen Polystyrols wurden bestimmt. Durch Extrapolierung der experimentellen Werte und durch Anwendung empirischer Voraussetzungen wurde die dilatometrische Kurve, die einem als völlig kristallin vorausgesetzten Polystyrol entspricht, berechnet und eine Formel für die näherungsweise Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole durch Bestimmung der Dichte aufgestellt.

SUMMARY:

The dilatometric curve and some comparative volumetric data of an isotactic and an atactic polystyrene were determined. By extrapolation of experimental data and the application of some empirical postulates, the theoretical dilatometric curve of a completely crystalline polystyrene was calculated.

From this curve and experimental data, a formula is derived to determine the approximate degree of crystallinity of samples of polystyrene, by a single specific volume measurement.

Einleitung

Die Untersuchung der Eigenschaften des kristallinen, isotaktischen Polystyrols besitzt ein besonderes Interesse, einmal weil das Styrol eine der wirtschaftlich am meisten verwandten Vinylverbindungen darstellt, und zum anderen weil das amorphe Polystyrol sehr eingehend untersucht worden ist.

In dieser Mitteilung werden wir die Ergebnisse einiger dilatometrischer und Dichtebestimmungen am isotaktischen Polystyrol wiedergeben. Auf Grund dieser Resultate ist es möglich, einige für die thermodynamische Betrachtungsweise interessante Größen abzuleiten und Daten zu gewinnen, die ausreichend sind, um für jegliche Polystyrol-Probe durch Bestimmung des spezifischen Volumens den Prozentgehalt an kristallinen Bestandteilen zu ermitteln.

In einer früheren Arbeit¹⁾ waren die Kristallstruktur des isotaktischen Polystyrols und die Zahlenwerte der Konstanten der Elementarzelle be-

¹⁾ G. NATTA und P. CORRADINI, Makromolekulare Chem. 16 (1955) 77.

Über die volumetrische Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole

stimmt worden, aus denen eine röntgenographische Dichte der kristallinen Phase bei Zimmertemperatur von 1,125 g/ccm ($\pm 1\%$ circa) abgeleitet worden war. Dies ist der einzige, bisher in der Literatur bekannte volumetrische Wert für das kristalline Polystyrol.

Ein tiefergehendes Studium der volumetrischen Eigenschaften erfordert die Verwendung der Dilatometrie. Es ist dabei zu bemerken, daß die Dilatometrie, die wir bei kristallinen Polystyrolen als eine einfache aber sichere Meßtechnik angewandt haben, bedeutsame Daten geliefert, uns aber andererseits von Anfang an erhebliche Schwierigkeiten bereitet hat. Diese Schwierigkeiten hängen in erster Linie damit zusammen, daß das isotaktische Polystyrol, infolge seiner hohen Schmelztemperatur (bis zu 240°C) und seiner relativ hohen Schmelzviskosität, für die Herstellung von Proben und für die Durchführung der Messungen langdauernde Behandlungen bei erheblichen Temperaturen (bis zu mindestens 260°C) benötigt, wobei Veränderungen des Ausgangspolymeren eintreten können.

Die hohen Temperaturen und die Erforschung eines weiten Temperaturbereiches können auch die Genauigkeit der Meßergebnisse beeinflussen, die, wie wir sehen werden, in diesem Falle höher sein müßte als bei der Untersuchung anderer Polyolefine.

Andere Schwierigkeiten ergeben sich als Folge der relativ niedrigen Keimbildungs-, Kristallisations- oder Rekristallisationsgeschwindigkeiten des isotaktischen Polystyrols, die zu Strukturen führen können, die nicht den Gleichgewichtsbedingungen bei den Meßtemperaturen entsprechen.

Nachteilig kann sich auch die Tatsache auswirken, daß das Polystyrol die Neigung besitzt, an den Glaswandungen der Dilatometer zu haften und Hohlräume zu bilden, die die Messungen verfälschen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse, die wir hier wiedergeben, betreffen drei getrennte Meßserien:

a) Dilatometrische Messungen bei hoher Temperatur (240 und 260°C) an einem im wesentlichen ataktischen Polystyrol (Muster P.S.A.), das durch radikalische Polymerisation erhalten wurde. Dieses Polystyrol besitzt ein erhebliches Molekulargewicht (etwa 400 000) und wurde durch partielle Ausfällung von niedermolekularen Polymeren befreit.

b) Dilatometrische Messungen zwischen 0 und 260°C an einer ausgewählten isotaktischen Polystyrol-Probe (Muster P.S.I.-56) mittlerer Kristallinität, mit $[\eta] = 1.94 \text{ cm} \cdot 100 \cdot \text{g}^{-1}$ in Tetralin bei 100°C, die

durch stereospezifische anionische Polymerisation mittels eines Katalysators aus TiCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, erhalten wurde.

c) Densimetrische Kontrollmessungen an der gleichen Polystyrol-Probe (Muster P.S.I.-56), die mit Hilfe der Flotationsmethode in wäßriger Kochsalzlösung bei 30°C ausgeführt wurden.

Die dilatometrischen Messungen sind in allen Fällen mit Kapillar-Dilatometern aus Pyrex-Glas unter Verwendung von Quecksilber als Füllflüssigkeit und unter Anwendung der in einer anderen Arbeit²⁾ geschilderten Technik durchgeführt worden.

In Tabelle 1 und in Abb. 1 sind alle experimentellen Daten wiedergegeben, aus denen die folgenden Schlüsse gezogen werden können. Die spezifischen Volumina (bei 240 und 260°C) der ataktischen Probe mit hohem Molekulargewicht (Muster P.S.A.) stehen in ausgezeichnetem Einklang mit der von FOX und FLORY³⁾ für normale Polystyrole mit unendlich hohem Molekulargewicht festgelegten dilatometrischen Kurve (gestrichelter Geraden-Abschnitt in Abb. 1).

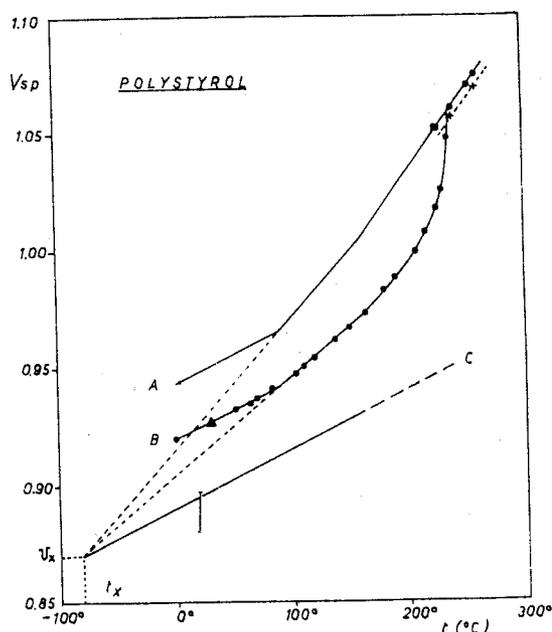


Abb. 1. Diagramm der volumetrischen Werte von Polystyrolen

Experimentelle Ergebnisse:

- x = ataktisches Polystyrol (P.S.A.)
- ⊙ = isotaktisches Polystyrol (P.S.I.-56)
- ⊠ = isotaktisches Polystyrol (P.S.I.-56), im unterkühlten Zustand
- △ = isotaktisches Polystyrol (P.S.I.-56), mittels Flotationsmethode
- I = isotaktisches Polystyrol, röntgenographischer Wert¹⁾ mit Angabe der Fehlergrenze bei der Bestimmung der Gitterkonstanten.

²⁾ F. DANUSSO und Mitarbeiter, *Chim. e Ind.* [Milano], im Druck.

³⁾ T. G. FOX und P. J. FLORY, *J. Polymer Sci.* **14** (1954) 315.

Über die volumetrische Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole

Tab. 1. Volumetrische Experimentalwerte am isotaktischen und am nicht isotaktischen Polystyrol

Muster	Temperatur (°C)	v_{sp} (ccm/g)
ataktisch (PSA)	240	1,056
	260	1,069
isotaktisch (PSI-56) (dilatometrische Messungen)	0	0,920
	30	0,927
	51	0,932 ₅
	64	0,935
	70	0,937
	83	0,941
	104	0,947 ₅
	111	0,950 ₅
	120	0,954
	138	0,961 ₅
	150	0,967
	164	0,973
	180	0,983
	190	0,988
	208	0,999
	216	1,007 ₅
	226	1,017
	230	1,025
	236	1,042
	240	1,060 ₅
254	1,070	
260	1,074 ₅	
...	
	226	1,051 (im unterkühlten Zustand)
Dichtemessungen	30	0,9265
	30	0,9271
	30	0,9272

Die vollständige dilatometrische Kurve des isotaktischen Polystyrols zeigt, abgesehen von den mit dem Schmelzen zusammenhängenden Phänomenen, die gleichen isophasigen Umwandlungen, die man bei Kurven normaler nicht isotaktischer Polystyrole beobachtet: Die isophasige Glas-Umwandlung, in diesem Falle bei 90°C, und die Umwandlung bei 160°C, die man stets bei normalen Polystyrolen beobachtet, deren Bedeutung jedoch noch nicht geklärt ist.

Bei 30°C geben die verschiedenen, mit Hilfe der Flotations-Methode am isotaktischen Polymeren durchgeführten Bestimmungen praktisch

den gleichen Wert, in Übereinstimmung mit dem dilatometrisch gemessenen (durch ein Dreieck bezeichneter, multipler Punkt des Diagramms).

Jenseits der Schmelztemperatur entsprechen die spezifischen Volumina (und folglich auch der Ausdehnungskoeffizient) des von uns untersuchten isotaktischen Polymeren (einschließlich des im Zustand der Unterkühlung erhaltenen Wertes) innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen jenen normaler Polystyrole³⁾ mit einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n von etwa 10000.

Diese Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die Temperatur der isophasigen Glas-Umwandlung, die im Falle des isotaktischen Polymeren, nach erfolgten Hochtemperatur-Behandlungen, bei 90°C liegt, d. h. bei einer Temperatur, die der Umwandlung eines ataktischen Polystyrols vom Molekulargewicht $\bar{M}_n \approx 10000$ entspricht.

Dies bedeutet nicht notwendigerweise, daß das isotaktische Polystyrol, das anfänglich ein relativ hohes Molekulargewicht ($[\eta] = 1,94$) besitzt, dessen Polydispersität jedoch unbekannt ist, nach der thermischen Behandlung wirklich $\bar{M}_n \approx 10000$ haben müsse, da nicht nur die sterischen Unterschiede zwischen den beiden Typen von Polymeren, sondern auch die Meßgenauigkeit der volumetrischen Daten und die geringe Empfindlichkeit des spezifischen Volumens gegenüber der Molekulargewichtsänderung, eine derartige Folgerung nicht zulassen. Die erwähnte Übereinstimmung bietet jedoch ein interessantes Kriterium zum Vergleich des isotaktischen Polymeren, an dem wir die Messungen durchgeführt haben, mit einem entsprechenden hypothetischen ataktischen Polymeren, das, innerhalb der Fehlergrenzen, die gleichen volumetrischen Eigenschaften des amorphen Zustandes besitzt wie das erstgenannte. Im Diagramm der Abb. 1 ist, auf Grund dessen, was die Arbeit von FOX und FLORY³⁾ gezeigt hat, die dilatometrische Kurve eines solchen amorphen Vergleichs-Polystyrols wiedergegeben (Kurve A).

Um die Bestimmung der volumetrischen und dilatometrischen Grundgrößen der Klasse der stereoisomeren, im wesentlichen linearen Polymeren des Styrols zu vervollständigen, haben wir in Abb. 1 die graphische Konstruktion, die wir im Falle anderer Polyolefine mit guten Ergebnissen angewandt hatten⁴⁾, durchgeführt.

Zur Konstruktion wurden die dilatometrischen Kurven des isotaktischen Polystyrols und des ataktischen Vergleichspolymeren (Kurven A und B) verwandt. Die Bestimmung des bei tiefer Temperatur liegenden

⁴⁾ G. NATTA, F. DANUSSO und G. MORAGLIO, *Angew. Chem.* **69** (1957) 686; *Ind. Plast. mod.* **10** (1958) 40.

Über die volumetrische Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole

Punktes (v_x, t_x), in dem die beiden Kurven zusammentreffen, wurde durch Extrapolierung der zwischen der isophasigen Glas-Umwandlung und der Umwandlung bei 160°C gelegenen, geradlinigen Abschnitte der beiden Kurven erreicht.

Durch diesen Punkt wurde die dilatometrische Kurve eines als völlig kristallin angenommenen Polymeren (Kurve C) als Gerade gezogen, die den geradlinigen, unterhalb der isophasigen Glas-Umwandlung verlaufenden Abschnitten der beiden experimentellen Kurven parallel liegt. Die letzteren weisen in jenem Bereich eine ausgezeichnete Parallelität auf. Die Kurve des völlig kristallinen Polymeren verläuft bei Zimmertemperatur im Gültigkeitsbereich des Wertes des spezifischen Volumens, der in der früheren Arbeit¹⁾ auf röntgenographischem Wege bestimmt worden war. Dies stellt eine Kontrolle für die Gültigkeit der Bestimmung allein auf Grund von volumetrischen und dilatometrischen Daten dar.

Tab. 2. Volumetrische Daten des Polystyrols

v_{sp} bei 30°C:	amorph glasig	0,950
	amorph nicht glasig (extrapoliert)	0,93
	völlig kristallin (berechnet)	0,898
$\left(\frac{\delta v_{sp}}{\delta t}\right)_p$: amorph glasig	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	amorph nicht glasig (unterhalb 160°C)	$5,6 \cdot 10^{-4}$
	völlig kristallin	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$\frac{v_{fl} - v_{kr}}{v_{kr}}$: (Bei der Schmelztemperatur, unter der Annahme einer Abwesenheit der Umwandlung bei 160°C beim völlig kristallinen Polymeren)	0,115

In Tabelle 2 sind einige Daten wiedergegeben, die sich auf Grund der in dieser Arbeit durchgeführten Bestimmungen entnehmen lassen:

Die spezifischen Volumina der amorphen Glasphase und die einer extrapolierten amorphen, nicht glasigen Phase, im Falle eines Fehlens der Glas-Umwandlung (wie z. B. in Lösung); beide bei 30°C;

das spezifische Volumen der kristallinen Phase bei der gleichen Temperatur;

der Ausdehnungskoeffizient für die drei obengenannten Fälle;

die prozentuale Variation des Volumens beim Übergang, bei der Schmelztemperatur, von der festen kristallinen Phase zur amorphen geschmolzenen Phase, berechnet unter der Voraussetzung, daß im völlig kristallinen Polymeren keine Umwandlung eintritt, die der in ataktischen Polymeren bei 160°C stattfindenden entspricht.

Unter Annahme der Additivität der Volumina und der anderen, in diesen Fällen üblichen Hypothesen^{2,4}) gelangt man zu der folgenden Formel:

$$\chi = \frac{0,943 + 2,5 \cdot 10^{-4}t - v}{0,053} \quad (t < t_G)$$

mit deren Hilfe es möglich ist, den Kristallinitätsgrad χ einer jeglichen Polystyrol-Probe, deren spezifisches Volum v bei der Temperatur t (in Celsius-Graden) bekannt ist, zu ermitteln. Diese Formel ist gültig, wenn t kleiner ist als die Glas-Umwandlungs-Temperatur.

Man beachte, daß die Bestimmung von χ mittels der obigen Formel unabhängig vom Molekulargewicht der Probe ist, da die Abschnitte der dilatometrischen Kurve unterhalb der Glas-Umwandlungs-Temperatur von diesem unabhängig sind.

Was die Genauigkeit des auf diesem Wege ermittelten Wertes von χ anbelangt, so steht – abgesehen von der bereits erwähnten ziemlich guten Übereinstimmung zwischen den berechneten dilatometrischen Daten der kristallinen Phase und dem entsprechenden, aus Gitterkonstanten bestimmten Wert – seine Ermittlung auf volumetrischem Wege, bei verschiedenen, von uns untersuchten Mustern, bisher in gutem Einklang (innerhalb einiger Prozenteinheiten) mit dem, was wir aus dem Verhältnis zwischen den, den amorphen und den kristallinen Bestandteilen zugeschriebenen Intensitäten der Röntgen-Beugung, bestimmt⁵) haben.

Wir sind infolgedessen der Ansicht, daß die vorgeschlagene Formel (oder das oben wiedergegebene Diagramm, mittels graphischer Interpolierung), die näherungsweise Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole durch eine einfache Dichtemessung praktisch ermöglicht, und daß sie ein besonderes Interesse besitzen kann, wenn man nicht über geeignete Röntgen-Apparaturen verfügt.

⁵) Methode und Daten Gegenstand einer künftigen Veröffentlichung.