

Molecuulgewichtsverdeling in polycondensaten

door J. Th. G. Overbeek

541.64

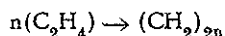
van 't Hoff-Laboratorium, Rijksuniversiteit Utrecht.

The distribution of molecular weight in polycondensates is deduced on the basis of simple statistical considerations. We mainly follow the treatments of *Flory* and of *Stockmayer*. Linear chains are formed in the presence of exclusively bifunctional and possibly monofunctional monomers. When tri- or polyfunctional monomers are present infinite networks may be formed (gel point). It is pointed out that in the gelpoint there are still many chain molecules present together with the infinite network. These chain molecules are coupled to the network when the reaction proceeds to completion.

Finally the formation of rings is shortly discussed. The fraction rings depend only on the nature of the monomers but not on the degree of polymerization.

Inleiding.

Voor de bereiding van macromoleculen komen in hoofdzaak twee typen reacties in aanmerking, de z.g. polymerisaties en de polycondensaties. Een goed voorbeeld van de eerste groep wordt gevormd door de polyäthyleen-bereiding



De nylonvorming is een typische polycondensatie
 $x COOH-(CH_2)_4-COOH + x H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$
 $\rightarrow HO[OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_xH + (2x-1)H_2O$

Voorheen werd bij het onderscheiden van polymerisaties en polycondensaties veelal de nadruk gelegd op het feit, dat bij het tweede type reactie kleine moleculen (in het gegeven voorbeeld H_2O) afgesplitst worden, terwijl bij de polymerisaties begin- en eindproduct dezelfde brutoformule hebben. Langzamerhand heeft men echter leren inzien, dat een meer typisch verschil tussen deze reacties, dat zich ook in de reactieproducten en bijv. in hun molecuulgewicht en molecuulgewichtsverdeling doet gevoelen, in de reactiekinetiek gelegen is. De *polymerisaties* zijn typische kettingreacties, waarbij nadat een bepaald macromolecuul zijn groei eenmaal begonnen is, deze groei in korte tijd tot een molecuul van definitieve grootte leidt. Bij de *polymerisaties* ontstaan in het begin en in het eind der reacties ongeveer even grote moleculen. De *polycondensatie* is een typische stap voor stap reactie, waarbij de grote moleculen opgebouwd worden doordat er in de gehele reactietijd telkens eens een klein molecuul aangelegd wordt, of doordat twee middelgrote moleculen zich tot één groter verenigen. Bij dit type reactie worden in het begin betrekkelijk kleine moleculen gevormd, dimeren, trimeren en dergelijke, terwijl pas wanneer de reactie bijna volledig is, de heel grote moleculen gevonden worden.

Voor beide typen van reacties kan men het gemiddeld molecuulgewicht en de molecuulgewichtsverdeling afleiden uit beschouwingen, die op de reactiekinetiek gebaseerd zijn. Bij de polycondensatie voert een evenwichtsbeschouwing tot hetzelfde resultaat. De verschillende stadia van de reactie kan men in dit opzicht als een reeks evenwichten beschouwen. In dit artikel zullen wij speciaal de polycondensaties behandelen.

Een uitstekend overzichtsartikel van *P. J. Flory* is te vinden in *Chem. Revs.* 39, 137 (1946) en in *R. E. Burk and O. Grummitt*, High molecular weight organic compounds, New York 1949, Hoofdstuk 5, blz. 211.

Enkele voorbeelden van polycondensaten.

Ofschoon wij bij onze beschouwingen over molecuulgewichten niet van bepaalde voorbeelden gebruik behoeven te maken, is het ter oriëntering van de lezer toch gewenst, een aantal producten aan te geven, die door polycondensatie gevormd worden. In tabel I zijn hiervan enige voorbeelden gegeven, terwijl hetzelfde bouwpatroon ook wordt gevonden in de eiwitten (polyamiden), cellulose en zetmeel (polyacetalen), nucleïne-zuren (polyphosphorzure esters) en andere belangrijke natuurstoffen.

Lineaire en driedimensionale polycondensaten.

We kunnen de polycondensaten (de polymeren trouwens ook) verdelen in twee groepen. Zijn de monomeren bifunctioneel, d.w.z. zijn het moleculen die op twee plaatsen kunnen reageren, dan ontstaan *lineaire* macromoleculen. Zijn de monomeren, althans ten dele, tri- of polyfunctioneel, dan ontstaan vertakte ketens, die onder bepaalde omstandigheden tot netwerken uit kunnen groeien, die het gehele reactieproduct vullen. Zodra dergelijke netwerken aanwezig zijn, is het product onsmeltbaar en onoplosbaar geworden en slechts te vervormen door het verbreken van chemische bindingen. De lineaire macromoleculen zijn daarentegen meestal smeltbaar en oplosbaar.

Aangezien mechanische en andere eigenschappen van polymeren en polycondensaten sterk afhangen van molecuulgewicht en molecuulgewichtsverdeling is het noodzakelijk zich in de voorkomende molecuulgewichtsverdelingen te verdiepen. We zullen daartoe eerst de lineaire, daarna de vertakte moleculen behandelen.

Molecuulgewicht van lineaire polycondensaten.

Voor de beschouwingen over het molecuulgewicht geven wij de volgende aan *Flory* (l.c.) ontleende voorstelling, die aanneemt, dat de reactiviteit der functionele groepen onafhankelijk is van de lengte der keten waar ze aan vast zitten. Ofschoon men aan de hypothese van gelijke reactiviteit voor de zeer korte ketens met recht kan twijfelen, is zij voor de wat langere ketens wel zeer voor de hand liggend.

We beschouwen nu de polycondensatie van moleculen van het type $A-B$ tot $A-(BA-BA)_x B$ of van het type $A-A + B-B$ tot $B-(BA-AB)_x A$ waarbij in het tweede geval aangenomen wordt, dat de hoeveelheden $A-A$ en $B-B$ precies equivalent zijn.

Noemen wij de fractie paren AB , die gereageerd

Tabel I.

Enige voorbeelden van polycondensaten.

polyesters	<p style="text-align: center;">$\text{HO}[(\text{CH}_2)_9\text{COO}]_x\text{H}$</p>	polyhydroxy-decaanzuur	draden, smeltbaar
		glyptaal hars (glycerine + phtaalzuur-anhydride)	harde onsmeltbare massa
polyamiden	<p style="text-align: center;">$\text{H}[\text{HN}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_x\text{OH}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{HO}[\text{CO}-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_x\text{H}$</p>	poly ϵ -aminocapronzuur „nylon	draden, smeltbaar
		adipinezuur + hexamethyleendiamine „nylon	draden, smeltbaar
polysulfiden	$\text{Cl}[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{S}-\text{S}]_n\text{Na}$	dichlooraethaan + Na-polysulfide „thiokol	rubberachtig
phenol-formaldehyde harsen		„bakeliet	hard, onsmeltbaar

hebben p en dus de fractie der nog ongereageerde groepen $1-p$, dan is de gemiddelde polycondensatiegraad \overline{DP}_n , dat is het gemiddelde aantal monomeren per keten, gelijk aan

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{totaal aantal monomeren}}{\text{halve aantal eindgroepen}} = \frac{\text{totaal aantal paren AB}}{\text{aantal paren}^1) \text{ dat nog niet gereageerd heeft}} = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

¹⁾ In de voordruk heeft hier gestaan aantal monomeren. Drs. J. Bakker wees er op, dat het halve aantal eindgroepen wel gelijk is aan het aantal overgebleven vrije paren AB maar dat dit niet gelijk is aan het aantal overgebleven monomeren.

Niet alle gevormde macromoleculen zullen even groot zijn. De verdeling over de verschillende grootten vindt men op de volgende wijze.

Zoek in een verzameling van monomeren een monomeer, dat aan één kant niet gereageerd heeft. Dit vormt het begin van een macromolecuul. De kans, dat het aan het andere eind wel gereageerd heeft, bedraagt p , de kans dat het volgende monomeer verder gereageerd heeft, bedraagt weer p enz. De kans, dat $x-1$ volgende bindingen gereageerd hebben en de daarop volgende juist niet gereageerd heeft, dus dat we met een macromolecuul bestaand uit x monomeren te doen hebben, bedraagt

$$P_x = p^{x-1} (1-p) \quad (2)$$

Dit is dus, ook de mol. fractie der moleculen met

DP = x. De gewichtsfractie van de x-meren draagt dan, indien we elk monomeer in de keten hetzelfde gewicht toekennen (alleen voor de twee eindgroepen is dit niet geheel exact)

$$W_x = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{\sum_1^{\infty} xp^{x-1}(1-p)} = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{x \sum_1^{\infty} (1-p)p^{x-1}} = \frac{x(1-p)p^{x-1}}{(1-p)(1+p^2+p^3+\dots)}$$

$$W_x = x(1-p)^2 p^{x-1} \quad (3)$$

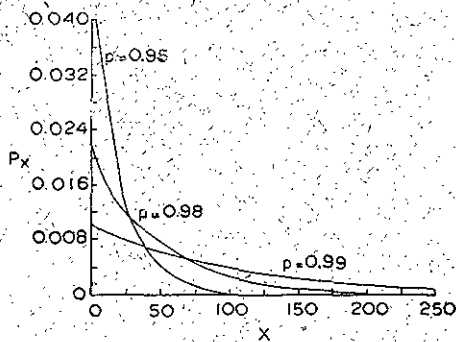


Fig. 1.

Molecuulgewichtsverdeling van lineaire polycondensaten uitgedrukt als molfracties P_x . p is de omzettingsgraad.

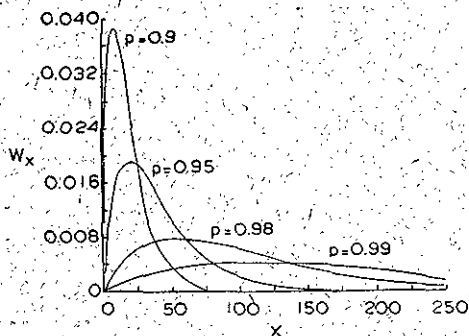


Fig. 2.

Molecuulgewichtsverdeling van lineaire polycondensaten uitgedrukt als gewichtsfractie W_x .

In figuren 1 en 2 ziet men mol. fractie en gewichtsfractie voor hoge waarden van p (de enige waarvoor men zich in de praktijk interesseert) weergegeven.

Bij toenemende omzettingsgraad ziet men het maximum in de gewichtsverdeling naar hogere waarden van de polymerisatiegraad verschuiven.

Verskillende gemiddelde molecuulgewichten.

Zoals bekend, maakt het bij een mengsel, waar niet alle moleculen even groot zijn, verschil op welke wijze men het gemiddelde molecuulgewicht bepaalt. Men onderscheidt het over het aantal gemiddelde molecuulgewicht M_n , dat bijv. door osmotische methodes of door de chemische bepaling van het aantal eindgroepen gevonden wordt. Daarnaast het naar het gewicht gemiddelde, M_w , dat uit lichtverstrooiingsmetingen en soms uit viscositeitsmetingen en uit metingen met de ultracentrifuge wordt bepaald. Voor de hierboven aangegeven molecuulgewichtsverdeling is er een eenvoudig verband tussen M_n en M_w , nl.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + p \approx 2 \quad (4)$$

Bewijs:

$$M_n = \frac{M_{\text{monomeer}}}{1-p} \quad (\text{zie formule 1})$$

$$M_w = \frac{\sum_1^{\infty} x M_{\text{monomeer}} W_x}{1} = M_{\text{monomeer}} \frac{\sum_1^{\infty} x^2 (1-p)^2 p^{x-1}}{1} = M_{\text{monomeer}} (1-p)^2 \frac{\sum_1^{\infty} x}{1} \frac{\sum_1^{\infty} x}{1} (2n-1)p^{x-1} = M_{\text{mon.}} (1-p)^2 \frac{\sum_1^{\infty} x}{1} \frac{\sum_1^{\infty} x}{n} = M_{\text{mon.}} (1-p)^2 \frac{\sum_1^{\infty} (2n-1)p^{n-1}}{1-p} = M_{\text{mon.}} (1-p) \left(\frac{\sum_1^{\infty} p^{n-1}}{1} + 2 \frac{\sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} p^{n-1}}{2} \right) = M_{\text{mon.}} (1-p) \left(\frac{1}{1-p} + \frac{2}{1-p} \frac{\sum_1^{\infty} p^{n-1}}{2} \right) = M_{\text{mon.}} \left(1 + \frac{2p}{1-p} \right) = M_{\text{mon.}} \frac{1+p}{1-p} = M_n (1+p)$$

Aanwezigheid van een stabilisator.

Het kan bij de toepassingen een bezwaar zijn, dat, ook al is een hoge omzettingsgraad p bereikt, de gevormde producten nog verder kunnen reageren onder toenemen van het molecuulgewicht. Zelfs kleine veranderingen in p kunnen bij hoge omzettingsgraad grote veranderingen in het molecuulgewicht geven. Men kan nu het molecuulgewicht op een bepaalde waarde fixeren door een klein percentage monofunctionele moleculen toe te voegen, of te zorgen voor een kleine overmaat van de reagerende groep A over B. De ketens worden dan alle afgesloten door zo'n monofunctioneel molecuul of alle door een groep A en daarmee is de reactie ten einde. Geven we de verhouding der monofunctionele moleculen (bijv. A—) tot die der bifunctionele (B—B) aan met r , dan wordt de gemiddelde polymerisatiegraad als de omzetting volledig is:

$$\overline{DP}_n = (2+r)/r \approx 2/r$$

Bij een verhouding (A—A)/(B—B) = 1 + r wordt voor de polymerisatiegraad dezelfde waarde gevonden.

Men kan ook voor deze gevallen complete molecuul-gewichtsverdelingen afleiden, hetgeen hier echter tot ingewikkelde formules voert, terwijl toch de molecuulgewichtsverdeling zeer nauw aansluit bij die in afwezigheid van stabilisatoren gevonden wordt.

Mogelijkheid van vertakkingen en netwerkvorming.

Zodra tri- of polyfunctionele monomeren aanwezig zijn, kunnen vertakte ketens gevormd worden. Het blijkt bij polycondensaties van dit type, dat in het begin van het condensatieproces de reactie weinig anders verloopt dan bij de vorming van lineaire ketens, maar bij een bepaalde omzettingsgraad gelatineert het reactiemengsel plotseling, blijkbaar doordat er nu praktisch oneindig grote moleculen aanwezig zijn, die zich door de gehele reactiemassa uitstrekken.

Beschouwt men een willekeurig monomeer in het

reactiemengsel, dan is er een zekere kans dat dit monomeer gereageerd zal hebben en dus tot een keten behoort en ook een zekere kans, dat men langs deze keten voortgaande bij een vertakkingspunt komt, waar dus nu twee ketens verder gaan. Als, gemiddeld genomen, één van deze twee ketens maar weer een vertakkingspunt bereikt, kan het spelletje eindeloos doorgaan en wordt dus een oneindig groot molecuul gevormd.

Het gelatineringspunt wordt dus juist bereikt, indien de kans, dat een rechte keten aan weerskanten in een vertakkingspunt eindigt juist $\frac{1}{2}$ is. Dit geldt voor trifunctionele vertakkingspunten. Zijn deze f-functioneel, dan ligt het gelatineringspunt bij de kans $1/(f-1)$, dat het volgende vertakkingspunt bereikt wordt.

Voor een reactie tussen aequivalente hoeveelheden van een trifunctioneel product $A \begin{matrix} \diagup A \\ | \\ \diagdown A \end{matrix}$ en een difunctioneel product $B-B$, bijv. tussen glycerine en phtaalzuur, moet dus de kans, dat een monomeer BB aan beide zijden met een monomeer $A \begin{matrix} \diagup A \\ | \\ \diagdown A \end{matrix}$ gereageerd heeft $\frac{1}{2}$ bedragen, d.w.z. als p weer de omzettingsgraad is.

$$p^2 = \frac{1}{2} \\ \text{of } p = 0.707$$

Kientle, van der Meulen en Petke¹⁾ bepaalden het gelatineringspunt voor mengsels van glycerine met verschillende twee-basische zuren (phtaalzuur, barnsteen-zuur, adipinezuur en sebazinezuur) en vonden het steeds bij 76.5 à 79.5 % omzetting. Dat deze waarde iets hoger is dan de berekende moet vermoedelijk op rekening van ringvorming geschreven worden, die bij deze sterk vertakte moleculen waarschijnlijker wordt, maar niet in de berekening is verantwoord.

Het is niet moeilijk²⁾ de hier gegeven beschouwing uit te breiden tot niet-equivalente mengsels of tot mengsels, waar naast twee soorten difunctionele monomeren ($A-A$ en $B-B$) nog een zekere fractie tri- of polyfunctionele monomeren aanwezig is. De formules worden echter ingewikkelder zonder dat zich nieuwe gezichtspunten voordoen. Wij laten ze daarom buiten bespreking.

Men realiseert zich, dat bij het gelatineringspunt wel een of enkele bijzonder grote moleculen gevormd zijn, maar dat daarnaast nog vele kleine moleculen aanwezig zijn. Bij en vlak na het gelatineringspunt is de gecondenseerde massa met geschikte oplosmiddelen te scheiden in een „gelfractie” en een „solfractie”.

Heel goed komt dit tot uiting in de beschouwing, die Flory³⁾ en Stockmayer⁴⁾ gegeven hebben over de molecuulgewichtsverdelingen in deze gelatinerende mengsels.

Voor mengsels met alleen trifunctionele groepen, bijv. glycerol met een drie-basisch zuur, of een phenolformaldehydcondensatie met overmaat formaldehyde, kan men, mits de reactiviteit van alle groepen gelijk gesteld wordt, fig. 3 en 4 afleiden.

In fig. 3 is de gewichtsfractie weergegeven van de moleculen, bestaande uit x monomeren met de omzettingsgraad p als parameter. In fig. 4 is p als abscis genomen en als ordinaat de gewichtsfractie van moleculen van verschillende grootte weergegeven.

Typisch verschil tussen de figuren 3 en 2 is, dat in

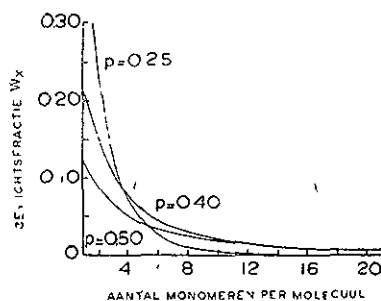


Fig. 3.
Molecuulgewichtsverdeling in een polycondensaat van trifunctionele monomeren.

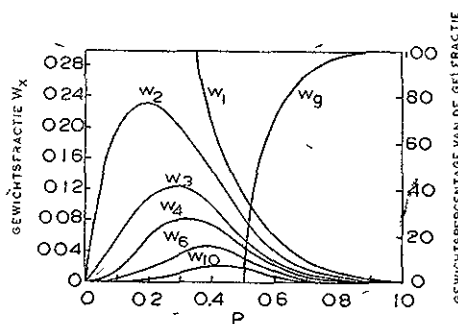


Fig. 4.
Gewichtsfracties van verschillende moleculen ($W_1 \dots W_{10}$) en van de gelfractie (W_g) als functie van de omzettingsgraad p voor een polycondensaat van trifunctionele monomeren.

3 geen maxima voorkomen. Dat wil zeggen, als gewichtsfractië gerekend, komen de monomeren altijd het meest voor. In fig. 4 ziet men hoe bij $p = 0.50$ de gelfractie begint. De curven, die de gewichtsfracties der kleinere moleculen geven, vertonen echter bij $p = \frac{1}{2}$ niet de minste discontinuïteit. De laatste kleine moleculen verdwijnen pas, als de reactie ten einde is.

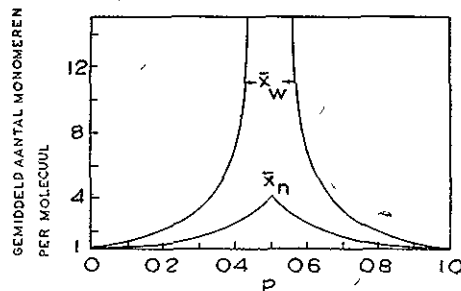


Fig. 5.
Naar het aantal gemiddeld, \bar{x}_w en naar het gewicht gemiddeld, \bar{x}_n aantal monomeren per molecuul van condensaten uit trifunctionele monomeren, als functie van de omzettingsgraad p . Boven $p = \frac{1}{2}$ hebben de gegevens betrekking op de solfractie.

Hiermee hangt samen, dat bij het gelatineringspunt wel het naar het gewicht gemiddelde molecuulgewicht oneindig wordt, echter niet het naar het aantal gemiddelde (zie fig. 5).

Gaat men uit van $2n$ -trifunctionele moleculen, dan kunnen daartussen maximaal $3n$ -bindingen gevormd worden. Elke binding (afgezien weer van ringvorming) doet het aantal moleculen met 1 verminderen. Bij de omzettingsgraad p , zijn dus $3pn$ -bindingen gevormd en is het aantal moleculen gezakt van $2n$ op $2n - 3pn$. De over het aantal gemiddelde polymerisatiegraad is dus:

$$\overline{DP}_n = \frac{2n}{2n - 3pn} = \frac{1}{1 - \frac{3p}{2}}$$

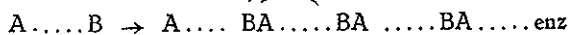
Voor $p = \frac{1}{2}$ is dit 4 zoals ook in fig. 5 te zien is. Het gewichtsgemiddelde bij $p = \frac{1}{2}$ wordt echter oneindig, omdat zodra maar een kleine fractie gel gevormd is met $M = \infty$, het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht hierdoor geheel beheerst wordt.

De molecuulgewichtsverdeling voorbij het gelatineringspunt is berekend voor het nog oplosbare gedeelte (de solfractie dus). Men ziet hiervan bij voortschrijdende omzetting het molecuulgewicht dalen. Dit komt omdat grote moleculen meer ongereageerde groepen hebben dan kleine en dus meer kans hebben om in het gel te worden opgenomen. Bovendien zijn er steeds meer kleine moleculen (zie fig. 3) en die blijven dus tenslotte alleen over.

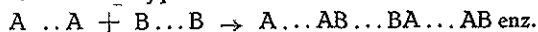
Het belang van deze beschouwingen is mede daarin gelegen, dat er zo duidelijk uit blijkt, dat de gelvorming, het onoplosbaar worden van een polycondensaat, op precies dezelfde reacties berust als de polycondensatie der eerste moleculen. Er is geen sprake van, dat bijv. bij de phenolharsen een condensatiereactie en een hardingsreactie te onderscheiden zijn. Zodra voldoende trifunctionele moleculen gereageerd hebben, is het onoplosbare gel gevormd.

Ringvorming.

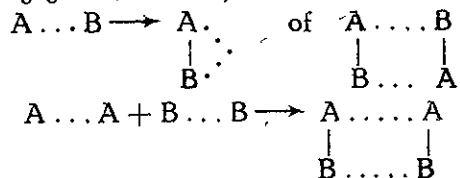
Wij hebben tot nu toe geheel afgezien van de mogelijkheid tot ringvorming, al is die bij de gelvorming wel even ter sprake gekomen. Maar reeds bij de reacties tussen zuiver bifunctionele monomeren moet men met ringvorming rekening houden. Zowel de polycondensaties van het type



als die van het type



kunnen tot vorming van grotere en kleinere ringen aanleiding geven, zoals bijv.



Uit sterische overwegingen kan men wel voorspellen, dat ringvorming bij voorkeur op zal treden bij 5, 6 of 7 atomen in de ring. Daarbeneden is de ring gespannen en dus energetisch onvoordelig. Daarboven behoeft de ring wel niet gespannen te zijn en is er energetisch dus geen bezwaar tegen, maar de kans, dat twee eindgroepen van een betrekkelijk lange koolstofketen elkaar vinden om een binding te kunnen aangaan, is nogal klein en daarom komen ook deze grote ringen weinig voor.

Spanagel en Carothers⁵⁾ onderzochten experimenteel met onderling vergelijkbare stoffen de ringvorming en vonden, dat tussen 8 en 12 atomen de ringvorming bijzonder moeilijk was, omdat hier slechts zo weinig configuraties de ringvorm toelaten, terwijl bovendien de H-atomen der CH_2 -groepen elkaar bij deze configuraties nogal in de weg zitten.

Fig. 6 illustreert dit voor anhydridevorming uit twee-basische zuren en voor de vorming van cyclische esters uit een tweebasisch zuur en een tweewaardige alcohol.

Practisch blijkt de 5-ring altijd verkozen te worden boven een lineair polymeer. γ -lactonen, γ -lactamen, zijn zeer stabiel.

Bij de 6-ring doen zich zowel gevallen voor, waar de ring verkozen wordt, als waar het lineaire polymeer

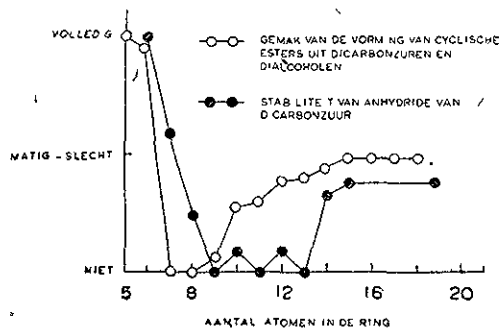


Fig. 6.

Gemakkelijkheid van vorming en stabiliteit van ringen als functie van het aantal atomen in de ring.

het wint, terwijl bij de 7-ring in het algemeen de lineaire polycondensatie overweegt.

Men kan zich nu nog afvragen, op welke wijze voor een gegeven systeem het percentage ringen van de omzettingsgraad afhangt. Dit probleem is door een eenvoudige uitbreiding van de gedachtengang van Flory en Stockmayer op te lossen⁶⁾. Men kan daarbij gerust aannemen, dat men praktisch alleen met de ringen uit 1 of 2 monomeren te maken heeft. De hogere zijn relatief weer veel zeldzamer.

We beschouwen het reactiemengsel als in evenwicht te zijn, waarbij voorkomt:

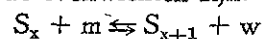
monomeer m (bijv. een ω -hydroxyzuur met 5 C-atomen) concentratie c_m .

lineaire polycondensaten S_x (slang van x monomeren) concentratie c_x .

ringen R_x (ring van x monomeren) concentratie c'_x .

water concentratie c_w .

De beschouwde evenwichten zijn:



met een evenwichtsconstante K , die onafhankelijk van x is.

$$K = \frac{c_w c_{x+1}}{c_m c_x} \dots \dots \dots (5)$$

en

$$S_x = R_x + w$$

met een evenwichtsconstante K'_x die sterk van x afhangt.

$$K'_x = \frac{c_w c'_x}{c_x} \dots \dots \dots (6)$$

Uit betrekking (5) volgt direct

$$c_{x+1} = q c_x \quad \text{waarin } q = \frac{K c_m}{c_w} \dots \dots \dots (7)$$

en dus is

$$c_{x+1} = c_m q^{x-1} \dots \dots \dots (8)$$

Aangezien deze molecuulgewichtsverdeling voor de slangen identiek moet zijn met die volgens vergelijking (2) moet $q = p$.

Met behulp van verg. (6), (7) en (8) schrijven we voor de concentraties aan x -ringen:

$$c'_x = \frac{K'_x c_x}{c_w} = \frac{K'_x c_m q^{x-1}}{c_w} = \frac{K'_x}{K} q^x \dots \dots \dots (9)$$

waarbij q gelijk aan de omzettingsgraad is, dus dicht bij 1 ligt.

Voor de interpretatie⁷⁾ van deze formule is het van belang, in welke eenheid de concentraties worden uitgedrukt. Nemen we voor de concentraties molfracties, dan betekent (9), dat bij hoge polymerisatiegraad de molfractie van de ringen weinig meer van de polymerisatiegraad afhangt en dat dus de gewichtsfractie

afneemt omgekeerd evenredig met het gemiddelde molecuulgewicht.

$$C_{\text{ringen}} = \frac{\text{constante}}{\bar{M}_n} \quad (10)$$

Nemen we voor de concentraties de gewichts- of volumefracties, dan betekent (9) dat deze concentraties zelf bij hoge polymerisatiegraad constant worden.

Theoretisch moeten we in (5) en (6) de activiteiten gebruiken en zowel de theorie als het experiment maken het waarschijnlijk dat deze beter beschreven worden door de gewichtsfracties dan door de molfracties.

In de theorie van de molecuulgewichtsverdeling van de slangen speelt de keus van de concentratie-eenheden niet deze grote rol.

Discussie:

Drs. J. Bakker leidt de discussie in met de volgende vragen.

a. Volgens Prof. Overbeek zouden de verschillen tussen fig. 2 en 3 duidelijk het verschil tussen polycondensatie van bi-respectievelijk trifunctionele verbindingen demonstreren: bij bifunctionele verbindingen vertoont de op het gewicht gebaseerde polymerisatiegraad een maximum, hetgeen bij trifunctionele niet voorkomt. Dit is echter enigermate misleidend omdat bij lage omzettinggraden, zoals in fig. 3 gebruikt, ook bij bifunctionele polycondensatie het maximum verdwijnt, tenminste naar een polymerisatiegraad < 1 wordt verschoven.

b. Het is gemakkelijk in te zien, dat de kritische omzettinggraad p_c , welks overschrijding met het inzetten van gelvorming gepaard gaat, bij f-f functionele verbindingen gegeven wordt door:

$$p_c = 1/(f-1).$$

Door welke vergelijking wordt p_c gegeven bij mengen van verschillende functies, > 2 ; immers we weten al uit de voordracht, dat bij 2-3 menging $p_c = \frac{1}{2} \sqrt{2}$.

Welke invloed heeft de toevoeging van een stabilisator op de p_c ?

c. De volledige overeenstemming tussen de uitkomsten, verkregen met de statistische methode van Flory, en de evenwichtsbeschouwingen van Schulz, doet vermoeden, dat de onderstelling die Schulz moest maken, nl. dat de reactieconstanten niet van de lengte van de polymeerketen zouden afhangen, gerechtvaardigd is. Moeten we nu aannemen, dat, daar Staverman de methode van Schulz volgt, deze hiertoe beter geschikt is dan die van Flory?

Prof. Overbeek antwoordt hierop:

a. Inderdaad komt er bij bifunctionele monomeren pas een maximum in de verdelingscurve bij $x = 2$ of hoger als de omzettinggraad boven 0.6 komt. Bij reacties tussen trifunctionele moleculen komt er echter, als men van de gelfractie afziet, nooit een maximum in de $W-x$ curve (zie fig. 4).

b. Voor een reactie tussen m- en n-functionele monomeren is

$$p_c = \left(\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{m-1} \right)^{1/2}$$

Men moet nl. uitgaan van een n-ster, via een m-ster gemiddeld weer juist op één n-ster uitkomen. Aan de n-1 vrije benen van de eerste n-ster hangen p (n-1) m-sterren en aan elk dezer weer p (m-1) n-sterren. Dus:

$$p_c^2 (n-1) (m-1) = 1$$

Het toevoegen van stabilisator, dat wil zeggen van monofunctionele groepen of een overmaat bifunctionele groepen, verschuift het gelpunt naar hogere omzettinggraad en kan

het tenslotte geheel doen verdwijnen. Vervangt men bijv. in een mengsel van gelijke aequivalenten $A-\left\langle \begin{matrix} A \\ A \end{matrix} \right\rangle$ en $B-B$ de fractie r der B-B moleculen door eenwaardige B-groepen, dan wordt het gelpunt bereikt voor

$$2p_c^2 (1-r) = 1$$

en dus wordt $p_c = 1$ als $r = \frac{1}{2}$.

c. De statistische beschouwing en de evenwichtsbeschouwing zijn geheel equivalent. De gelijke evenwichtsconstanten bij Schulz vinden hun parallel in de gelijke kansen p (onafhankelijk van plaats der binding en grootte van het molecuul) bij Flory. Men zou de beschouwing over ringen hebben kunnen geven volgens de methode Flory mits men de kans op binding A-B in een ring maar verschillend neemt (kleiner) dan die in een open keten.

Prof. Dr. J. J. Hermans vraagt:

De molecuulgewichtsverdeling in polycondensaten blijkt precies dezelfde als in polyadducten, zoals men ziet door de grootte p in verg. 2 bij Prof. Overbeek te vervangen door de grootte $1-t$ in verg. 1 bij Dr. Artman. Als ik het goed begrijp, ligt het verschil tussen deze processen in het volgende: Bij polyadditie kan men een hoge gemiddelde polymerisatiegraad bereiken zonder een hoge omzettinggraad. Voor de daarbij verkregen ketens geldt de afgeleide verdeling, maar de monomeren zijn daarbij niet inbegrepen. Bij polycondensatie worden de monomeren wel bij de verdeling inbegrepen en is een hoog gemiddeld molecuulgewicht slechts mogelijk bij een hoge omzettinggraad.

Is deze opvatting juist?

Prof. Overbeek antwoordt:

Dit is inderdaad juist. Strikt genomen moet men bij de polyadditie in de molecuulgewichtsverdeling alles wat eenmaal gereageerd heeft meenemen en daar zijn dus ook enkele monomeren bij, die wel een radicaal gevormd hebben, maar daarna onmiddellijk tegen een tweede radicaal gebotst zijn.

Dr. Ir. A. P. Oele vraagt:

Mag men uit het gewichtspercentage van de gelfractie en de molecuulgewichtsverdeling van de solfractie van een condensatiepolymeer iets afleiden over het aantal functionele groepen van het monomeer? Een dergelijke afleiding zou zijn nut kunnen hebben bij het onderzoek van condensatiepolymeren van onbekende herkomst (bijv. steenkool).

Prof. Overbeek antwoordt hierop:

In beginsel lijkt dit wel geoorloofd, maar in de praktijk moet men met conclusies zeer voorzichtig zijn. In de eerste plaats heeft het uitgangsmengsel vermoedelijk niet uit aequivalente hoeveelheden A en B bestaan. Bovendien is de gelijke reactiekans voor alle reagerende groepen van polyfunctionele moleculen wel een grove benadering. De analytische gegevens over het polymere mengsel moeten dus wel zeer goed bekend zijn voor men iets concluderen kan. Dit lijkt nu bij steenkool een haast onoverkomelijk bezwaar.

Dr. A. J. Staverman merkt op:

Prof. Overbeek deed het voorkomen, alsof het minimum bij $n \approx 10$ in de kromme van de ring-formatie-constante tegen n, het aantal atomen in de ring, gemakkelijk te begrijpen was. Ik heb met verschillende modellen geprobeerd dit minimum te berekenen, maar het is me niet gelukt.

Dr. G. Salomon antwoordt hierop:

De geometrische kans op ringsluiting neemt regelmatig af. Treloar (Proc. Royal Soc. 55, 345 (1943)) heeft op mijn verzoek enkele voorbeelden berekend: er treedt geen minimum op in de buurt van de 10-ring.

Maakt men echter van Stuart-modellen gebruik, dan is onmiddellijk te zien, dat de kans op vorming van een 9-12-ring klein is.

Onder bepaalde proefomstandigheden laat zich de levensduur van deze zeldzame ringconfiguratie verlengen en in dat geval verloopt ook de ringsynthese met goede opbrengst. Vele van deze 9-12-ringen zijn zeer stabiel.

34, 1311 (1938).

- 1) Kienle, R. H., Meulen, P. A. van der en Petke, F. E., J. Am. Chem. Soc. 61, 2258 (1939).
- 2) Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 (1941); J. Phys. Chem. 46, 132 (1942).
- 3) Flory, P. J., l.c.
- 4) Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys. 11, 45 (1943).
- 5) Spanagel, E. W. en Carothers, W. H., J. Am. Chem. Soc. 57, 929 (1935). Zie ook: Ruzicka, L., Salomon, G. en Meyer, K. E., Helv. Chim. Acta 20, 109 (1937); Salomon, G., Helv. Chim. Acta 19, 743 (1936); Trans. Faraday Soc.

- 6) De hier gegeven wijze van behandelen is ontleend aan nog ongepubliceerd werk van A. J. Staverman. Uitvoering beschouwingen over de ringvorming zijn gegeven door H. Jacobson en W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 18, 1600 (1950) en getoetst aan polydecamethyleenadipaat door H. Jacobson, C. O. Beckmann en W. H. Stockmayer, ibidem blz. 1607.
- 7) Deze interpretatie berust op discussies tussen A. J. Staverman en P. H. Hermans en medewerkers. De schrijver is dankbaar dat hij van deze gegevens gebruik heeft mogen maken.