

Struktur-Untersuchung dreidimensional vernetzter Makromoleküle durch Abbaureaktionen

Beispiel: gehärtete Polyesterharze

Von Prof. Dr. K. HAMANN, Dr. W. FUNKE und Dr. H. GILCH

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Gehärtete Polyesterharze haben in den letzten Jahren technisch große Bedeutung erlangt. Es wird dargelegt, in welcher Weise Abbaureaktionen geeignet sind, die Struktur vernetzter Polyesterharze aufzuklären. Aminolyse mit Benzylamin, Abbau durch Hydrazinhydrat in Dioxan und Verseifen mit Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol gab Aufschlüsse über die Dichte der Vernetzung. Die Ergebnisse sind als Modell für andere dreidimensional vernetzte Makromoleküle von Bedeutung.

Einleitung

Viele technisch wichtige Kunststoffe sind aus dreidimensional vernetzten Makromolekülen aufgebaut. Hierzu gehören die Phenol-, Harnstoff- und Melaminharze, der vulkanisierte Kautschuk, die Reaktionsprodukte trocknender Öle und Alkydharze, die Umsetzungsprodukte von Polyester mit Polyisocyanaten, die Epoxyharze und manche Eiweißstoffe.

Dreidimensional vernetzte Makromoleküle sind räumliche Netzpolymere, die aus einem System aneinandergefügte Ringe, die keine Schichtenstruktur aufweisen, aufgebaut sind. Das Ringgerüst kann noch Seitenzweige enthalten.

Die Konstitution dreidimensional vernetzter Makromoleküle ist bisher mit chemischen Methoden nur wenig untersucht worden, da vernetzte Makromoleküle unlöslich und unschmelzbar sind und deshalb die Methoden, die der Chemiker üblicherweise zur Konstitutionsermittlung benutzt, nicht angewandt werden können.

Es wurde deshalb versucht, die Vernetzung (= Gelierung) theoretisch zu behandeln. Besonders haben P. J. Flory¹⁾ für die Polykondensation, W. H. Stockmayer²⁾ für die Polymerisation von Vinyl- mit Divinyl-Verbindungen und W. Kuhn³⁾ die Vernetzung als das Resultat der Bildung eines dreidimensional vernetzten Makromoleküls behandelt. In diesen Arbeiten wurden eine Reihe vereinfachender Annahmen gemacht. Hierdurch lassen sich die Vernetzungsdichten zwar abschätzen, jedoch nicht quantitativ angeben.

Im wesentlichen sind es zwei Effekte, die nicht berücksichtigt wurden, und die dazu führen, daß die Vernetzungsdichte im Versuch kleiner ist als in der Theorie, bei der vollständiger Umsatz aller zur Vernetzung führender Gruppen angenommen wird.

Die erste Abweichung wird bedingt durch die verminderte Reaktionsfähigkeit einzelner Gruppen der Vernetzungskomponenten. Eine Reaktion zwischen den Gruppen, die unter Vernetzung miteinander reagieren, führt nicht immer zu einer maximalen Vernetzung, da es möglich ist, daß einzelne Gruppen in dem Netzwerk des dreidimensional vernetzten Makromoleküls sterisch so behindert sind, daß sie nicht weiter reagieren.

Die zweite Abweichung von einer maximalen Vernetzung kann durch die Selbstvernetzung verursacht werden. Bei der Reaktion eines makromolekularen Stoffes mit einer Vernetzungskomponente können zwei Reaktionen stattfinden: Es werden durch die Vernetzungskomponente Teilstücke verschiedener Makromoleküle, oder es werden Teil-

stücke desselben Makromoleküls miteinander verknüpft. Die erste Reaktion führt zu vernetzten Makromolekülen, durch die zweite Reaktion findet nur eine Cyclisierung statt. W. Kuhn und H. Mayer⁴⁾ haben diese Selbstvernetzung von Fadenmolekülen untersucht.

Die Cyclisierung wird in der Literatur mehrfach diskutiert. So behandeln W. Simpson und Mitarbeiter⁵⁾ die Cyclisierung bei der Polymerisation von Diallylesteren. Gordon⁶⁾ diskutiert die Cyclisierung bei der Polymerisation von Vinyl- mit Divinyl-Verbindungen. Am Beispiel der Polymerisation einer Monovinyl- mit einer Divinyl-Verbindung hat L. Minnema und A. J. Staverman⁷⁾ nachgewiesen, in welchem Ausmaß diese beiden Effekte: Verminderte Reaktionsfähigkeit und Selbstvernetzung auftreten.

Durch chemische Methoden lassen sich über die Struktur vernetzter Makromoleküle auf zwei Wegen Aussagen gewinnen. Entweder werden vernetzte Makromoleküle bekannter Konstitution durch Synthese gewonnen, oder man versucht die Struktur vernetzter Makromoleküle durch Abbaureaktionen aufzuklären. Der Aufbau vernetzter Makromoleküle mit genau festgelegter Struktur durch Synthese ist schwierig, da auch hier die oben diskutierten Effekte der verminderten Reaktionsfähigkeit und die Selbstvernetzung eintreten können. Eine genaue Strukturangabe ist deshalb nur möglich, wenn nachgewiesen wird, daß beides nicht, oder in welchem Maße es eintritt.

Eine direkte Möglichkeit zur Strukturbestimmung vernetzter Makromoleküle sind Abbaureaktionen. Diese Abbaureaktionen sind möglich nur bei solchen vernetzten Makromolekülen, bei denen die Vernetzungsbrücken durch eine eindeutig und quantitativ verlaufende Reaktion aufgespalten werden können. Die Untersuchung der bei dieser Reaktion entstehenden löslichen Primärmoleküle gestattet sodann Aussagen über die Struktur der vernetzten Makromoleküle.

Wenn auch durch die Bedingung der Spaltbarkeit der Vernetzungsbrücken die durch Abbaureaktionen untersuchbaren vernetzten Makromoleküle eingeschränkt sind, hat diese Methode dadurch besondere Bedeutung, daß über die Struktur vernetzter Makromoleküle auf Grund experimentell ermittelter Daten Angaben gemacht werden.

Kennzeichnend für die bisherige Art, die Struktur vernetzter Makromoleküle zu untersuchen, sind die Arbeiten über Phenolharze. Kurz zusammengefaßt lassen sie sich wie folgt darstellen. Phenol reagiert mit Formaldehyd zu Phenolalkoholen. Durch eine große Zahl von Untersuchungen, veranschaulicht an Modellsustanzen, wurde nachgewiesen, daß die weitere Verknüpfung über Methylen- oder Dimethylenäther-Brücken abläuft. Auch die Bildung von Chinonmethiden ist möglich. Aus diesen Reaktionen

¹⁾ P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 [1941]; J. chem. Physics 11, 521 [1943].

²⁾ W. H. Stockmayer, J. chem. Physics 11, 45 [1943]; 12, 125 [1944].

³⁾ W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta 30, 1233 [1947]; Ergebn. exakt. Naturwiss. 25, 1 [1951].

⁴⁾ W. Kuhn u. H. Mayer, Makromolekulare Chem. 19, 239 [1956].

⁵⁾ W. Simpson, T. Holt u. R. J. Zetic, J. Polymer Sci. 10, 489 [1953]; W. Simpson u. T. Holt, J. Polymer Sci. 18, 335 [1955].

⁶⁾ M. Gordon u. Ryong-Joon Roe, J. Polymer Sci. 21, 27, 75 [1956].

⁷⁾ L. Minnema u. A. J. Staverman, J. Polymer Sci. 29, 281 [1958].

wurden für die vernetzten Phenolharze Formelbilder abgeleitet, die in Bezug auf die Brückenbindungen richtig, in Bezug auf die Vernetzungslänge oder Größe der Ringe aber willkürlich sind.

Bisher sind nur wenige Arbeiten bekannt, bei denen vernetzte Makromoleküle durch Abbaureaktionen, die die Vernetzungsbrücken sprengen, in lösliche Primärmoleküle übergeführt wurden. D. W. Goddard und L. Michaelis⁸⁾ spalteten in Keratin die vernetzenden Disulfid-Brücken reduktiv auf. T. Alfrey und M. Bendick⁹⁾ polymerisierten Vinylacetat mit dem Diallylester der Dithioglykolsäure. Das erhaltene vernetzte Makromolekül kann, nachdem es in Methanol angequollen wurde, durch Reduktion der Disulfid-Brücke mit Thioglykolsäure zu den Primärmolekülen gespalten werden. Die Viskositätszahl der Primärmoleküle fällt ab mit zunehmendem Gehalt an Vernetzungskomponente. Die Allyl-Verbindungen wirken nicht nur vernetzend, sondern auch kettenabbrechend. Außerdem wirken Disulfide bei Radikalkettenpolymerisation durch Kettenübertragung als Regler. Die vernetzten Copolymerisate können also neben den spaltbaren Disulfid-Bindungen auch nicht spaltbare Sulfid-Bindungen enthalten. Aus diesem Grunde lassen sich an diesem System durch Abbau keine eindeutigen Angaben über den Vernetzungsgrad machen.

L. Minnema und A. J. Staverman⁷⁾ untersuchten die Polymerisation von Vinyl- mit Divinyl-Verbindungen. Als Divinyl-Verbindung wurde eine Divinyl-diurethan-Verbindung benutzt (s. Tabelle 1). Diese Verbindung kann durch Bromwasserstoff an der Urethan-Bindung gespalten werden. Durch diese Spaltung ist es möglich, die dreidimensional vernetzten Makromoleküle, die durch Copolymerisation dieser Verbindung mit Methacrylsäureester erhalten werden, an den Vernetzungsstellen aufzuspalten, und die Primärmoleküle zu charakterisieren.

Ziel der Arbeit von Minnema und Staverman war es, die verminderte Reaktionsfähigkeit der anhängenden Vinyl-Gruppen durch sterische Hinderung des Makromoleküls und die Cyclisierungsreaktion zu bestimmen, die Anlaß geben können zur Abweichung von der klassischen Theorie. In der Arbeit wurde das Ausmaß der Vernetzung bestimmt.

Durch die Ergebnisse wurde die Annahme der verminderten Reaktionsfähigkeit der anhängenden Vinyl-Gruppen bestätigt. Die Reaktionsfähigkeit der Vinyl-Gruppe nimmt in einem wachsenden Copolymeren mit steigendem Verhältnis der Divinyl- zur Monovinyl-Verbindung stark ab. Die Cyclisierung nimmt mit zunehmender Verdünnung stark zu. Diese Arbeit zeigt, daß es nicht möglich ist, aus der Zahl der in der Ausgangsmischung vorhandenen Vernetzungsmoleküle auf die wirkliche Vernetzungsdichte zu schließen.

J. J. P. Staudinger¹⁰⁾ polymerisierte Styrol mit Methacrylsäure-anhydrid. Das vernetzte Polymere wurde in gequollenem Zustand in Chloroform mit Butanol und p-Toluolsulfonsäure abgebaut. Die spezifische Viskosität der isolierten Primärmoleküle wurde verglichen mit derjenigen eines Copolymerisates aus Styrol und Methacrylsäure. Es zeigt sich, daß bei dem Versuch mit Methacrylsäure-anhydrid, bei dem Vernetzung eintritt, die Ketten der Primärmoleküle kürzer sind als beim vergleichbaren Copolymerisat.

H. Krässig¹¹⁾ untersuchte die Umsetzung von Hexamethyldiamin mit Formaldehyd in der Erwartung, zu vernetzten Makromoleküle übersichtlichen Baues zu gelangen. Die erhaltenen vernetzten Makromoleküle sind auf Grund der Analyse Polymeren des N,N-Bismethylen-diamins. Durch Lösen in Säuren lassen sich diese Polymeren zu Salzen der Bismethylen-Verbindung aufspalten.

In Fortsetzung dieser Arbeit untersuchten H. Ringsdorf und G. Greber¹²⁾ die durch Copolymerisation von Styrol mit Divinyl-Schiffschen Basen erhaltenen verzweigten und vernetzten Makromoleküle. Die Azomethin-Bindung ist säureempfindlich. Die vernetzten Makromoleküle lassen sich in gequollenem Zustand durch Zugabe von Säure in die Primärmoleküle spalten. Es wurden, wie es bisher bei der Untersuchung vernetzter Makromoleküle üblich war, die Umsätze im Gelpunkt sowie die Quellungsgrade in Abhängigkeit von der Vernetzungskomponente und der Zusatzmenge bestimmt. Angaben über die Ausbeute und die Vernetzungsdichte und den Umsatz werden nicht gemacht.

Vernetzungskomponente	Gespalten durch
$1. \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \quad \left(\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \right)$ <p>J. J. P. Staudinger, 1951</p>	Alkohol + Säure
$2. \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>W. Simpson, T. Holt, 1953</p>	Alkalien
$3. \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>T. Alfrey, M. Bendick, 1953 Vorläufer D. L. Goddard, L. Michaelis, 1934</p>	HS-CH ₂ -COOH
$4. \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ <p>A. J. Staverman, L. Minnema, 1958</p>	HBr
$5. \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ <p>H. Ringsdorf, G. Greber, 1959</p>	Säuren

Tabelle 1. Spaltbare Vernetzungskomponenten

⁸⁾ D. L. Goddard u. L. Michaelis, J. biol. Chemistry 106, 605 [1934].

⁹⁾ T. Alfrey u. M. Bendick, J. Polymer Sci. 11, 61 [1953].

¹⁰⁾ J. J. P. Staudinger in P. Morgan (Herausgeber): Plastics Progress; Papers and Discussions at the British Plastics Convention 1951. Jilisse & Sons, London 1951.

¹¹⁾ H. Krässig, Makromol. Chem. 8, 208 [1952]; 25, 237 [1958].

¹²⁾ H. Ringsdorf u. G. Greber, Makromol. Chem. 31, 50 [1959].

Ausgehend vom sorgfältig gereinigten Phenol-trialkohol gelang es *H. Kämmerer*¹³⁾, unter Ausschalten jeglichen Alkaligehaltes diese trifunktionelle Verbindung zu dreidimensional vernetzten Makromolekülen zu kondensieren. Bei dieser Reaktion wird nur Wasser abgespalten, die Verknüpfung geschieht also ausschließlich durch Dimethylen-äther-Brücken. Aus der Menge des abgespaltenen Wassers ist die Zahl der die Vernetzung bewirkenden Dimethylen-äther-Brücken anzugeben. Die Konstitution des dreidimensional vernetzten Makromoleküls ist jedoch nicht sicher anzugeben, da die Moleküle des Phenoltrialkohols in dreierlei Weise miteinander verknüpft sein können, indem zwei ortho-, zwei para- oder eine ortho- mit einer para-Hydroxymethyl-Gruppe reagieren können. Diese dreidimensional vernetzten Makromoleküle werden durch HBr quantitativ aufgespalten. Die Spaltprodukte bestätigen die aus der Untersuchung der Synthese gewonnenen Ergebnisse.

In der Tabelle 1 sind die bisher bei Polymerisationen benutzten spaltbaren Vernetzungskomponenten zusammengestellt. Diese Vernetzungskomponenten haben einen Nachteil. Durch ihre festgelegte und nicht in weiten Grenzen zu variiende Konstitution ist die eine Vernetzungslänge in dem Netzwerk der dreidimensional vernetzten Makromoleküle konstant. Es wäre wünschenswert, vernetzte Makromoleküle mit solchen Vernetzungskomponenten aufzubauen, die eine unterschiedliche Vernetzungslänge ermöglichen. Diese Variationsmöglichkeit ist vor allem für die Untersuchung der Beziehung zwischen der Struktur vernetzter Makromoleküle und ihren Eigenschaften wichtig.

Polyesterharze

Diese Möglichkeit ist bei den gehärteten Polyesterharzen gegeben. Sie entstehen durch Copolymerisation von linearen ungesättigten Polyestern mit Vinyl-Verbindungen. Meistens wird Styrol verwendet. Durch die Copolymerisation bildet sich ein dreidimensional vernetztes Makromolekül, dessen Struktur in Abb. 7 (siehe weiter unten) schematisch dargestellt ist. Das Netzwerk ist aufgebaut aus den Teilstücken der Polyester-Ketten und den Teilstücken der Copolymerisat-Ketten.

Diese gehärteten Polyesterharze sind für Strukturuntersuchungen an vernetzten Makromolekülen durch Abbaureaktionen vorzüglich geeignet. Die vernetzenden Polyesterketten sind durch verseifende Medien aufspaltbar. Die Vernetzungslängen der in das Netzwerk eingebauten Teilstücke der Polyesterketten lassen sich in weiten Grenzen durch die Konzentration der ungesättigten Gruppen im Polyester verändern. Hinzu kommt die große technische Bedeutung, die die gehärteten Polyesterharze in den letzten Jahren gewonnen haben. Hierdurch bedingt ist ein umfangreiches Material über die Eigenschaften dieser Stoffklasse vorhanden, so daß gerade die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften eingehend diskutiert werden können. Seit mehreren Jahren wird die Strukturaufklärung gehärteter Polyesterharze durch Abbaureaktionen in unserem Institut bearbeitet¹⁴⁾. Über die bisherigen Ergebnisse wird hier berichtet.

Die von uns untersuchten gehärteten Polyesterharze, deren Zusammensetzung in Tabelle 5 angegeben ist, wurden in verschiedener Weise abgebaut:

1. Aminolyse mit Benzylamin¹⁵⁾,
2. Abbau durch Hydrazinhydrat in Dioxan¹⁴⁾,
3. Verseifen mit KOH in Benzylalkohol¹⁴⁾.

¹³⁾ *H. Kämmerer*, diese Ztschr. 66, 309 [1954].

¹⁴⁾ *W. Funke u. K. Hamann*, diese Ztschr. 69, 733 [1957]; 70, 53 [1958]. *W. Funke, W. Gebhardt, H. Roth u. K. Hamann*, Makromolekulare Chem. 28, 17 [1958].

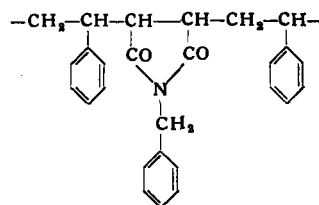
¹⁵⁾ *W. Gebhardt*, Dissert., Stuttgart 1957.

Aminolyse mit Benzylamin

Beim Abbau nach 1. wird das Polyesterharz, das durch Copolymerisation von Styrol mit einem Mischpolyester aus Maleinsäure, Adipinsäure und 1.4-Butandiol erhalten wurde, mit Benzylamin unter Zusatz von Ammoniumchlorid abgebaut und aus der Reaktionslösung das Dibenzylamid der Adipinsäure quantitativ gewonnen. Aus dem Filtrat wird das polymere Aminolyseprodukt isoliert. Dieser Abbau wurde an Modellsubstanzen überprüft. Adipinsäurediäthylester und Polyester aus Adipinsäure und Glykol geben unter den Bedingungen des Abbaus Adipinsäuredibenzylamid. Maleinsäure und Fumarsäureester geben keine unlöslichen Reaktionsprodukte. Polystyrol läßt sich zu 96% wiedergewinnen.

Die im Polyester enthaltene Adipinsäure konnte aus dem Polyesterharz zu 90–95% als Dibenzylamid isoliert werden. Der Fehler der Methode beträgt 4 bis 6%. Die im Polyester enthaltene Adipinsäure läßt sich also quantitativ bestimmen. Hierdurch wird bewiesen, daß die Polyesterketten des dreidimensional vernetzten Polyesterharzes durch Benzylamin vollständig abgebaut werden.

Das aus der Methanol-Fällung anfallende Reaktionsprodukt sollte das durch die Copolymerisation des Styrols mit den im Polyester enthaltenen Fumarsäure-Einheiten entstehende Copolymerisat, das die Vernetzungsbrücke zwischen den Polyesterketten bildet, enthalten; daneben sollte möglicherweise entstandenes Polystyrol vorhanden sein. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch das Verhältnis N : O = 1 : 2 charakterisiert. Dieses Verhältnis spricht für eine Benzylimid-Struktur der im Copolymerisat einpolymerisierten Fumarsäure-Einheiten.



Durch IR-Spektren und Vergleichsversuche am Copolymerisat aus Styrol und Fumarsäureester wurde dieses erhärtet¹⁶⁾.

Verseift man das Mischpolymerisat aus Fumarsäurediäthylester und Styrol mit Benzylamin unter den Abbaubedingungen des Polyesterharzes, so erhält man ein polymeres Aminolyse-Produkt, das spektroskopisch von den polymeren Abbauprodukten des Polyesterharzes mit Benzylamin nicht zu unterscheiden ist (Abb. 1c und d).

Setzt man Bernsteinsäureester unter den Aminolyse-Bedingungen des Polyesterharzes mit Benzylamin um, so wird Bernsteinsäure-bisbenzylamid erhalten. Es wurde zunächst angenommen, daß die im gehärteten Polyesterharz einpolymerisierten Fumarsäure-Einheiten durch Abbau mit Benzylamin in analoger Reaktion in Bisbenzylamid der Bernsteinsäure überführt würde. Ein Vergleich der Spektren polymerer Aminolyse-Produkte von Polyesterharzen mit denen von Bernsteinsäure-bisbenzylamid zeigte, daß beide einen verschiedenen Aufbau haben (Abb. 1d und a).

Vergleicht man dagegen die Spektren der polymeren Aminolyse-Produkte mit dem von Benzylsuccinimid, so fällt auf den ersten Blick deren große Ähnlichkeit auf (Abb. 1d und b). Die unterschiedliche Reaktionsweise von Bernsteinsäureester und einpolymerisierten Fumarsäureestern (substituierte Bernsteinsäure) führen wir auf die allgemeine Regel zurück, daß durch Substitution die Tendenz zur Ringbildung vergrößert wird. Daß das Aminolyse-Pro-

¹⁶⁾ *H. Gilch*, Dissert., Stuttgart 1958; *H. Gilch, W. Funke u. K. Hamann*, Makromolekulare Chem. 31, 93 [1959].

Dies wurde durch polymeranaloge Umsetzung des Reaktionsproduktes an den freien Hydroxyl-Gruppen mit Phenylisocyanat und Trichloressigsäurechlorid bewiesen. Die auf Grund der Zusammensetzung des Ausgangsproduktes zu erwartenden Umsetzungsprodukte wurden gefunden.

Tabelle 2 zeigt dieses für die Reaktion mit Trichloressigsäure-chlorid.

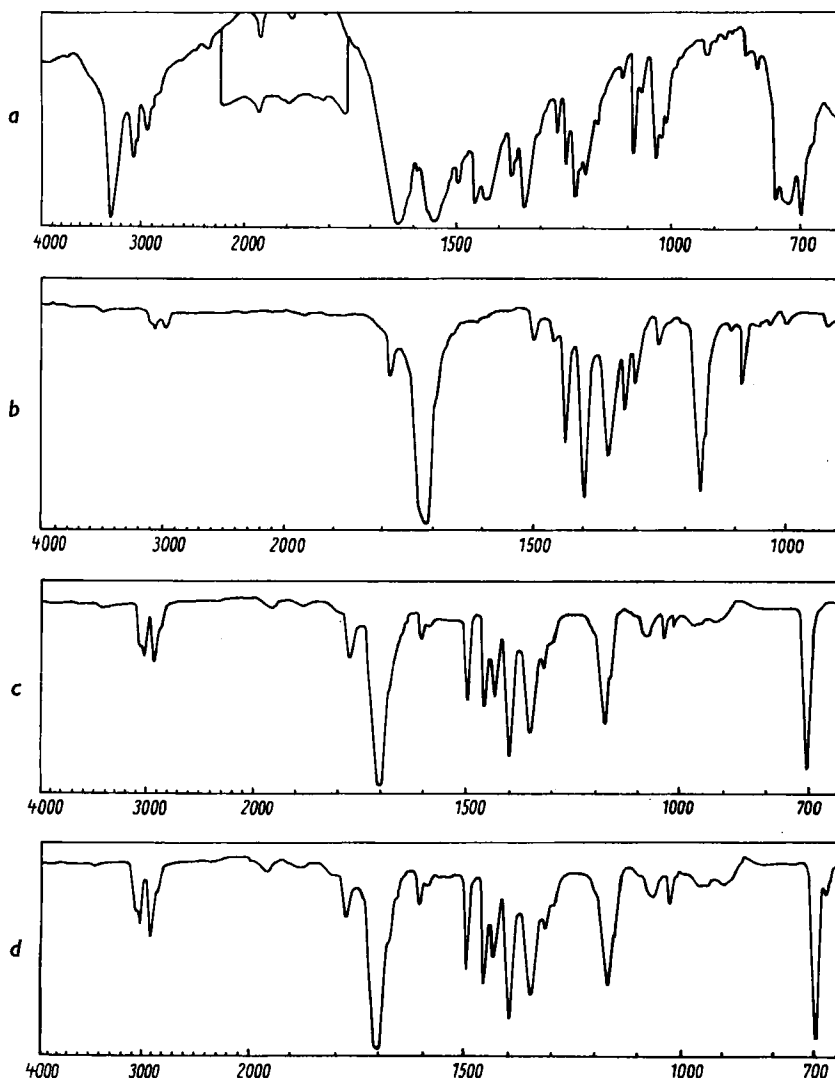


Abb. 1. IR-spektrum des Amlinolyse-Produktes und von Vergleichsstoffen

- a) IR-Spektrum von Bernsteinsäure-bisbenzylamid (KBr-Preßling)
- b) IR-Spektrum von Benzylsuccinimid (CCl_4 -Lösung)
- c) IR-Spektrum des Mischpolymeren aus Styrol und Fumarsäureester nach der Verseifung mit Benzylamin (CCl_4 -Lösung)
- d) IR-Spektrum des polymeren Amino-lye-Produkts eines gehärteten Polyesterharzes (CCl_4 -Lösung)

Abbau mit Hydrazinhydrat

Als zweite Methode wurde der Abbau des Polyesterharzes mit Hydrazinhydrat in Dioxan untersucht. Das Reaktionsprodukt zeigte nicht das erwartete Verhältnis von N : O = 2:1, wie es für das Dihydrazid zu erwarten gewesen wäre, sondern die Analyse ergab ein viel höheres Verhältnis von N : O = 1:22 bis 25. Die weitere Untersuchung ergab, daß bei dieser Aufspaltungsmethode die Polyesterketten zwar abgebaut werden, die letzte Esterbindung aber nicht mehr gespalten wird. Das Umsetzungsprodukt müßte dann folgender Formel entsprechen:

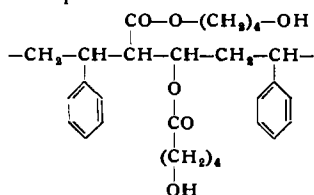


Tabelle 2 zeigt dieses für die Reaktion mit Trichloressigsäure-chlorid.

	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte erhalten durch		3. berechnet auf Grund der Zusammensetzung von I
	1. Abbau mit Hydrazin	2. Umsatz mit CCl_3COCl	
% C	89,94	83,17	83,20
% H	7,88	7,23	7,04
% O	3,03	3,69	3,69
% N	0,14	0,13	0,13
% Cl		5,90	6,01

Tabelle 2. Analyse des durch Hydrazin-Abbau erhaltenen Reaktionsproduktes vor und nach der Umsetzung mit Trichloressigsäure-chlorid

Die letzte Esterbindung an der Copolymerisatkette ist also gegen Hydrazinhydrat in Dioxan beständig. Dieses konnte auch an dem Copolymerisat Styrol/Maleinsäureester bestätigt werden. Die Ursache für diese unerwartete Reaktion ist sterische Hinderung. Dieses wurde ebenfalls durch Vergleichsversuche an Estern der Bernsteinsäure und substituierter Bernsteinsäure wahrscheinlich gemacht. Bernsteinsäure-diäthylester wird durch Hydrazin in Dioxan wesentlich schneller verseift als der (γ -Phenyläthyl)-bernsteinsäureester.

Verseifung mit KOH

Als dritte Abbaumethode wurde die Verseifung der vernetzten Polyesterharze mit Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol untersucht. Das Reaktionsgemisch ist heterogen, am Anfang durch das ungelöste Polyesterharz, am Schluß bei einem Teil der untersuchten Polyesterharze durch das im Reaktionsmedium unlösliche Reaktionsprodukt: Die Kaliumsalze des Copolymerisates sind bei niedrigen Styrol-Gehalten in Benzylalkohol unlöslich.

Hierdurch könnte das Polyesterharz nur unvollständig verseift werden. Um zu beweisen, daß dieses nicht der Fall ist, wurde die Reaktionszeit verlängert, der Aufschluß wiederholt, wobei das Reaktionsmedium auch geändert wurde. Diese Änderungen und die Aufarbeitung des Aufschlusses mit Benzylalkohol/KOH ist in Abb. 2 zusammengestellt.

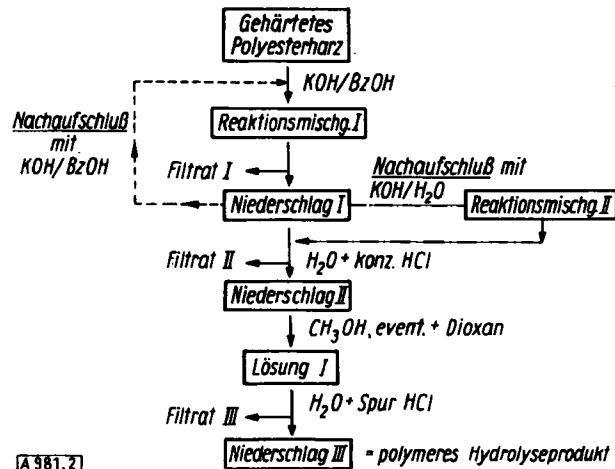


Abb. 2. Trennungsgang für den Abbau gehärteter Polyesterharze durch Benzylalkohol/Kaliumhydroxyd

Die durch die verschiedenen Abbaumethoden erhaltenen Reaktionsprodukte wurden bisher als Copolymerisate des Styrols mit der in den linearen Polyestern enthaltenen Fumarsäure diskutiert. Das ist aber nur dann richtig, wenn neben der Copolymerisation keine Eigenpolymerisation des Styrols eintritt. Das so entstehende Polystyrol müßte bei den von uns benützten Abbaumethoden mit dem Copolymerisat zusammen ausfallen.

Bevor das Copolymerisat weiter charakterisiert wird, muß die Frage beantwortet werden: Entsteht unter den Bildungsbedingungen der gehärteten Polyesterharze auch Polystyrol?

Diese Frage ist auf Grund der Literaturangaben nicht eindeutig zu beantworten. So fanden zum Beispiel *B. T. Hayes*¹⁷⁾ und Mitarbeiter bei der Extraktion eines Polyesterharzes aus 60 % Styrol und 40 % eines Polyesters aus Fumarsäure und Propylenglykol mit Toluol einen Rückstand, den sie als Polystyrol ansprachen. *K. Goto* und *T. Suzuki*¹⁸⁾ extrahierten Hydrolyseprodukte und fanden kein Polystyrol. In diesen Arbeiten wurde versucht, das Polystyrol aus dem vernetzten Polyesterharz durch geeignete Lösungsmittel, wie Benzol, zu extrahieren. Auf Grund der verschiedenen Ergebnisse der angeführten Arbeiten ist die einfache Extraktion nicht beweisend genug.

Es wurde die Methode der *Craig-Verteilung* erprobt, um Mischungen aus dem Copolymerisat Styrol/Fumarsäure und Polystyrol, wie sie bei der Polymerisation des Styrols mit linearen ungesättigten Polyestern entstehen könnten, aufzutrennen¹⁹⁾. Die Abb. 3 zeigt die Ergebnisse. In Abb. 3a ist die Verteilung eines Gemisches aus dem Copolymerisat Styrol/Fumarsäure und Polystyrol im Verhältnis 1:2 in einer *Craig-Apparatur* zwischen den Phasen Dimethylformamid und Nitromethan als Unterphase und Dekalin und Benzol als Oberphase dargestellt.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß das Copolymerisat von Polystyrol abtrennbar ist. Das Copolymerisat verbleibt in den ersten Elementen. Das Polystyrol zeigt bei

hielt, gewonnen. Durch den Überschuß an Styrol sollte sich besonders leicht Polystyrol bilden. Dieses ist nicht der Fall.

Aus diesen Versuchen kann also geschlossen werden, daß bei der Bildung der vernetzten Polyesterharze kein Polystyrol in merklichen Mengen gebildet wird.

Die weiteren Untersuchungen wurden mit den durch Verseifung mit KOH in Benzylalkohol erhaltenen Reaktionsprodukten vorgenommen.

Die Zusammensetzung der aus den verschiedenen vernetzten Polyesterharzen erhaltenen Reaktionsprodukte kann aus der Säurezahl oder dem Sauerstoff-Gehalt bestimmt werden. Die Bestimmung über die Säurezahl mißlang, da bei der Titration die Carboxyl-Gruppen der Copolymerisate wegen ihrer Polyelektrolyteigenschaften nicht quantitativ erfaßt werden. Die Säurezahlen sind, wie Tabelle 3 zeigt, auch vom Lösungsmittel abhängig.

Polyesterharz	Mol % Styrol im Abbauprodukt	Säurezahl in CH ₃ OH u. Bromthymolblau	Säurezahl in Dimethylformamid u. Thymolblau
15	47,9	297	436
6	58,8	280	347
5	72,3	170	232
14b	95,8	—	27

Tabelle 3. Abhängigkeit der Säurezahl der Abbauprodukte vom Lösungsmittel

Die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte wurde deshalb aus dem Sauerstoff-Wert bestimmt. Die Werte ließen sich durch quantitative IR-Messungen bestätigen. Hierbei wurde in mit Diazomethan veresterten Abbauprodukten der Fumarsäure-Anteil durch die Carbonyl-Bande des Esters und der Styrol-Anteil durch die C—H-Wagging-Bande des aromatischen Kernes bestimmt. In der letzten Zeit wurde diese Untersuchung dadurch erweitert, daß

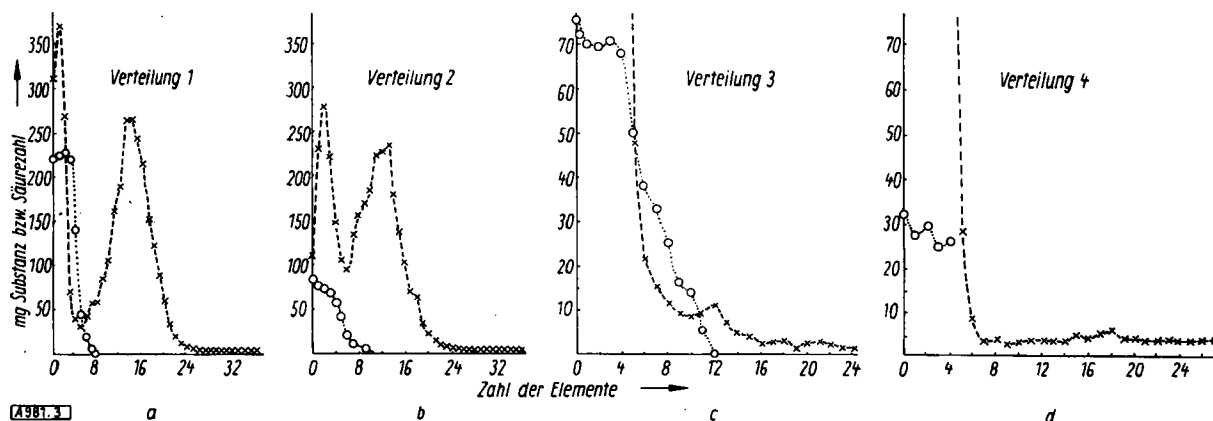


Abb. 3. *Craig-Verteilung* von Mischpolymerisaten. a) Verteilung 1: Gemisch aus Polystyrol und Copolymerisat aus Styrol und Fumarsäure (2:1); b) Verteilung 2: Gemisch aus Polystyrol und Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäure (2:1); c) Verteilung 3: Gemisch aus Polystyrol und Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäure (5:95); d) Verteilung 4: Hydrolyseprodukt aus hoch-styrolhaltigem Polyesterharz (Nr. 19). x—x—x Substanzmenge in mg; o—o—o Säurezahl.

den Verteilungselementen 12 bis 14 ein Maximum. Die Auftrennung wurde durch Säurezahl und Analyse bestätigt. Abb. 3c zeigt, daß selbst 5 % Polystyrol bei der *Craig-Verteilung* durch ein kleines Maximum an der genannten Stelle nachzuweisen ist. In Abb. 3d ist die Verteilung eines durch Abbau aus einem vernetzten Polyester gewonnenen Hydrolyseproduktes dargestellt. Polystyrol läßt sich nicht nachweisen. Dieses Hydrolyseprodukt wurde aus einem vernetzten Polyesterharz (Nr. 14 b), das sehr viel Styrol ent-

Polyester verwendet werden, die aus ¹⁴C-markiertem Maleinsäureanhydrid hergestellt wurden. Die Zusammensetzung des Hydrolyseproduktes kann aus der Strahlungsintensität berechnet werden²⁰⁾.

In Tabelle 4 ist für verschiedene Polyesterharze das Molverhältnis von Styrol zu Fumarsäure im Hydrolyseprodukt im Vergleich zur Zusammensetzung des Ausgangspolyesters, der aus ungesättigtem Polyester und Styrol besteht, angegeben. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, daß das Molverhältnis Styrol: Fumarsäure im Hydrolyseprodukt immer größer als in der Ausgangs-Polyesterharz-Mischung ist.

¹⁷⁾ *B. T. Hayes, W. J. Read u. L. U. Vaughan, Chem. and Ind. 1957, 1165.*

¹⁸⁾ *K. Goto u. T. Suzuki, Chem. High Polymers [Japan] 12, 258 [1955].*

¹⁹⁾ *W. Roth, Diplomarbeit, Stuttgart 1958.*

²⁰⁾ Versuche begonnen von Dr. N. A. Ghanem, Cairo, in unserem Institut.

Polyesterharz	Zahl der		Sauerstoffgehalt des polymeren Hydrolyseprod. % O	Molverhältnis Styrol: Fumarsäure		
	Abbauversuche	Doppelbest. des O-%-Gehalts		Ausgangspolyester	aus Abbau	aus IR-Messung ¹⁰⁾
15	5	10	30,2	0,1726	0,920	0,95
21	5	7	29,2	0,3004	0,990	
10	5	8	24,2	0,5180	1,425	1,42
6	6	9	24,2	0,5428	1,425	
9	2	4	18,3	1,0359	2,244	
5	5	8	16,5	1,3182	2,610	2,53
8	3	7	13,7	1,7265	3,371	
12	2	2	10,3	2,7611	4,852	5,56
4	5	7	9,5	3,0756	5,354	
11	4	7	5,2	6,4405	10,704	11,0
14b	2	2	2,6	13,736	22,518	23,4

Tabelle 4. Molverhältnis Styrol zu Fumarsäure im Ausgangspolyester und im durch Abbau gewonnenen Hydrolyseprodukt

In Abb. 4 ist dargestellt, in welcher Weise der Molenbruch für Styrol im Hydrolyseprodukt von dem im Ausgangspolyester abhängt. Es wird eine Gerade erhalten. Der Molenbruch des Styrols im Hydrolyseprodukt ist proportional dem Molenbruch des Styrols im Ausgangspolyesterharz. Es ist also möglich, die Zusammensetzung der Copolymerisatketten aus der Zusammensetzung des Ausgangspolyesterharzes anzugeben.

Die bisher diskutierten Versuche ergaben nur die Zusammensetzung des vernetzenden Copolymerisates. Aus dieser Zusammensetzung und der Ausbeute an Copolymerisat, die bei der Hydrolyse erhalten werden, können die Aus-

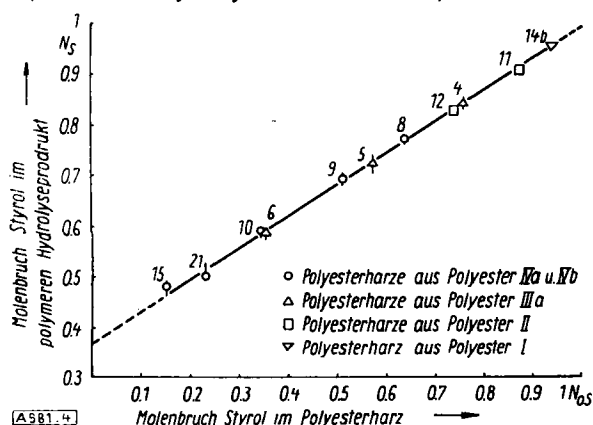


Abb. 4. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Copolymerisats von der Zusammensetzung des Ausgangspolyesterharzes. (Die Zahlen geben die untersuchten Polyesterharze an)

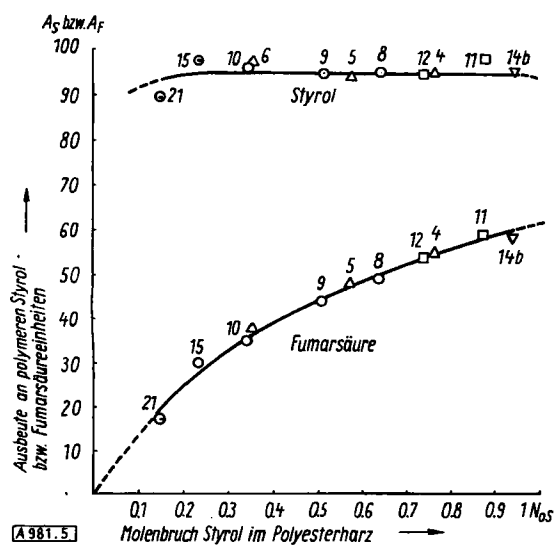


Abb. 5. Ausbeute der Styrol- und Fumarsäure-Einheiten im Copolymerisat in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangspolyesterharzes

beuten an Styrol und Fumarsäureester bestimmt werden, die von den Ausgangsmengen im Copolymerisat wiedergefunden werden.

In Abb. 5 sind die Styrol- und Fumarsäure-Ausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangspolyesterharzes dargestellt. Die Styrol-Ausbeute ist über dem ganzen untersuchten Bereich von 15 bis 93 Molprozent Styrol in Polyesterharz unverändert gleich 94%. Sie ist unabhängig von der Zusammensetzung und den Mengen des Polyesters. Die Ausbeute an Fumarsäure nimmt mit steigendem Styrol-Gehalt zu. Der extrapolierte Wert für 100 Molprozent Styrol liegt bei rund 60%.

Diese Ausbeuteangaben wurden für das Styrol durch Flüchtigkeitsbestimmungen am zerkleinerten Polyesterharz und für die Fumarsäure durch Extraktion des gehärteten Polyesterharzes erweitert. An zerriebenen Polyesterharzen wurde die Flüchtigkeit bestimmt. Bis 6% des eingesetzten monomeren Styrols sind bei den von uns untersuchten Polyestern und den von uns angewendeten Polymerisationsbedingungen flüchtig. Die vernetzten Polyesterharze wurden mit Benzol extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde als Polyester charakterisiert. Die in ihm enthaltene Fumarsäure hat nicht an der Copolymerisation teilgenommen.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich eine Bilanz für das Styrol und die Fumarsäure aufstellen (Abb. 6).

Das Styrol wird zu rund 94% im Copolymerisat wiedergefunden, und nur wenige Prozente (ca. 6%) sind als flüchtiges monomeres Styrol im Polyesterharz vorhanden.

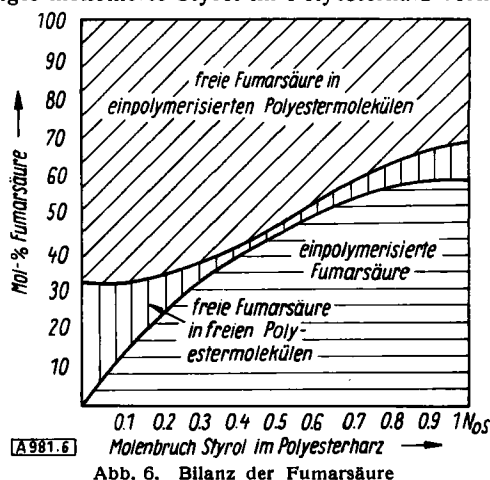


Abb. 6. Bilanz der Fumarsäure

In Abbildung 6 ist die Ausbeute der Fumarsäure dargestellt. In Abhängigkeit vom Styrolgehalt werden nur bis ca. 60% im Copolymerisat gefunden, ein kleiner Teil der Fumarsäure verbleibt bei niedrigen Styrol-Gehalten im nicht gebundenen, extrahierbaren Polyester. Der Rest, dargestellt durch das schräg schraffierte Gebiet, liegt als nicht einpolymerisierte Fumarsäure im vernetzten Polyesterharz vor.

Zum Bau des Netzwerkes

Die Ringe des dreidimensional vernetzten Polyesterharzes bestehen, wie Abb. 7 zeigt, aus Teilstücken der Polyester- und der Copolymerisatketten. Es muß aber hier darauf hingewiesen werden, daß der in dieser Abbildung

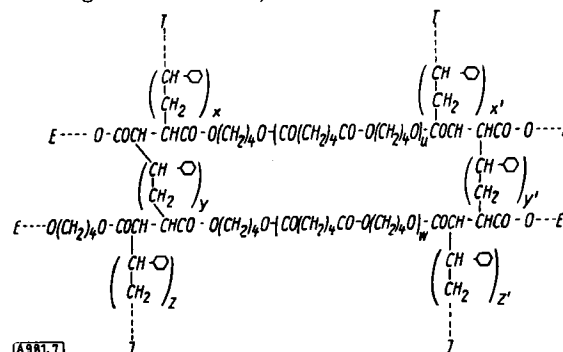


Abb. 7. Formelmäßige Darstellung eines gehärteten Polyesterharzes

dargestellte, in die Ebene projizierte Teilausschnitt des vernetzten Makromoleküls nur eine sehr vereinfachte Darstellung ist. Der einzelne Ring des dreidimensionalen Netzwerkes besteht nicht nur aus vier Teilstücken der das Netzwerk aufbauenden Primärmoleküle, der Ring kann auch aus wesentlich mehr Teilstücken aufgebaut sein. Dies ist aus dem räumlichen Modell eines dreidimensional vernetzten Makromoleküls, wie es in Abb. 8 dargestellt ist, zu ersehen. Um die Struktur eines vernetzten Makromoleküls zu kennzeichnen, ist es also notwendig, die Vernetzungslänge, die gleich dem Abstand zwischen zwei Vernetzungspunkten in der Kette der Primärmoleküle ist, und darüber hinaus die Maschenweite, gleich Zahl der die einzelnen Ringe aufbauenden Teilstücke der Primärmoleküle, anzugeben.

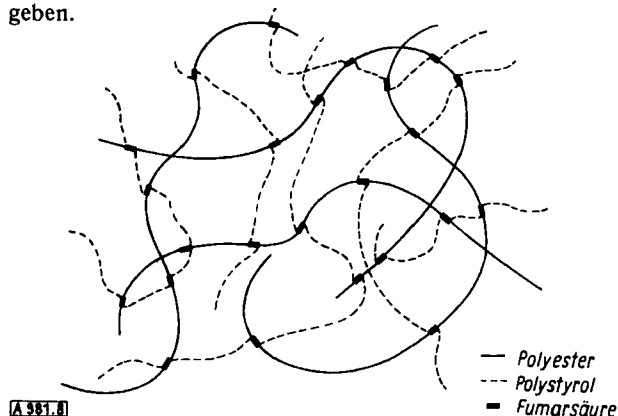
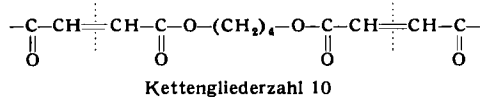


Abb. 8. Räumliche Darstellung eines gehärteten Polyesterharzes

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse der Abbauprobe an gehärteten Polyesterharzen erlauben in gewissem Umfang Aussagen über die Vernetzungslängen innerhalb der Polyester- und der Copolymerisationsketten, aus denen das dreidimensional vernetzte Makromolekül der gehärteten Polyesterharze aufgebaut ist.

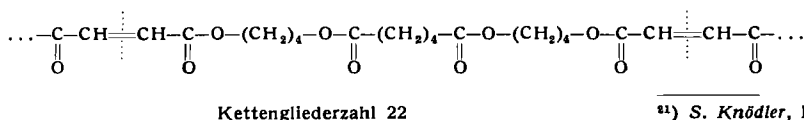
Für die vernetzten Polyesterharze besteht die Möglichkeit, aus der Zusammensetzung der linearen Polyester und aus den beim Abbau gewonnenen Ergebnissen die Vernetzungslängen anzugeben. Zuerst wird die Vernetzungslänge innerhalb der Polyesterketten diskutiert.

Liegt dem vernetzten Makromolekül ein reiner Fumarsäure-Polyester der Formel:



zugrunde, so ist, wenn jede Fumarsäure-Einheit in das dreidimensionale Netzwerk mit der gleichen Wahrscheinlichkeit eingebaut wird, die Vernetzungslänge durch den Abstand der Doppelbindungen im linearen Polyester bestimmt. Als Maß für diese Vernetzungslänge wird die Kettengliederzahl zwischen zwei Vernetzungspunkten angegeben. Im diskutierten Beispiel wäre die Vernetzungslänge = 10.

Etwas schwieriger ist die Angabe der Vernetzungslänge für einen Mischpolyester, der beispielsweise aus einem Mol Adipinsäure, einem Mol Fumarsäure und zwei Mol Butandiol zusammengesetzt ist. Unter der Bedingung, daß die Fumarsäure in der Polyesterkette statistisch verteilt ist, ergibt sich für den Polyester folgende Formel:



Aus dieser Formel ergibt sich die Vernetzungslänge zu 22, wenn alle Fumarsäure-Reste der Polyester-Kette in das Netzwerk eingebaut sind.

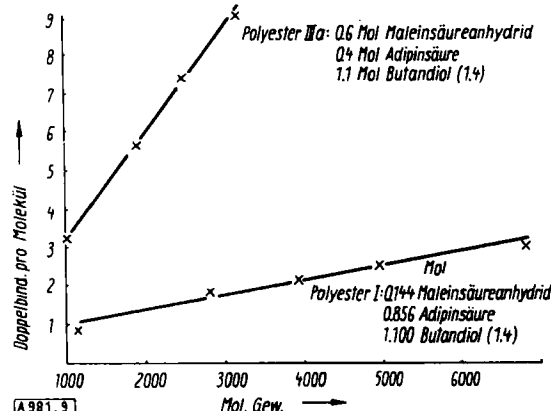


Abb. 9. Beziehung zwischen Doppelbindungsanzahl und Molekulargewicht bei ungesättigten Polyestern

Um zu prüfen, inwieweit die Maleinsäure in den Mischpolyestern statistisch in der Polyesterkette verteilt ist, wurden Mischpolyester fraktioniert und von den einzelnen Fraktionen die Hydrierzahlen bestimmt⁴¹⁾.

In Abb. 9 ist der Zusammenhang zwischen der Hydrierzahl und dem Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen eines Polyesters aus Fumarsäure, Adipinsäure und Butandiol dargestellt. Es besteht Proportionalität. Hieraus folgt, unter Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten bei der Polyesterbildung, daß die Fumarsäure statistisch in der Polyesterkette eingebaut ist. Der Bestimmung der Vernetzungslänge in Mischpolyestern kann also die entsprechende Konstitution, wie sie für das diskutierte Beispiel dargestellt ist, zugrundegelegt werden.

Aus der Konstitution der linearen Polyester, die für die Herstellung der vernetzten Polyesterharze benutzt wur-

Polyester-Nr.	Zusammensetz. d. Polyesterharze					„Grundbaustein“			Ausb. Fumarsäure-Mol %	Mittl. Ketten-gliederzahl zw. 2	
	I	II	III	IVa	IVb	Styrol	Maleinsäure-anhydrid	Adipinsäure	Butandiol-(1,4)	Doppelbind.	Vernetzungsstellen
15				91		9	1	—	1	16,80	59,5
21					85,2	14,8	1	—	1	29,67	33,7
10				77		23	1	—	1	34,82	28,7
9				62,5		37,5	1	—	1	43,6	22,9
8				50		50	1	—	1	48,65	20,5
6			85			15	3	2	5	37,2	48,4
5			70			30	3	2	5	47,31	38,0
4			50			50	3	2	5	54,29	33,1
12		70				30	3	7	10	53,68	70,7
11		50				50	3	7	10	58,86	64,5
14,8	50					50	1	6	7	57,99	141,4

Tabelle 5. Vernetzungslänge der Polyesterkette im gehärteten Polyesterharz

Ausgangspolyester

I 0,144 Mol Maleinsäure, 0,856 Mol Adipinsäure, 1,1 Mol Butandiol 1,4
 II 0,3 Mol Maleinsäure, 0,7 Mol Adipinsäure, 1,1 Mol Butandiol 1,4
 III 0,6 Mol Maleinsäure, 0,4 Mol Adipinsäure, 1,1 Mol Butandiol 1,4
 IV a,b 1,0 Mol Maleinsäure, — Mol Adipinsäure, 1,1 Mol Butandiol 1,4

den, und aus den Ausbeuten an in das dreidimensionale Netzwerk einpolymerisierten Fumarsäure-Resten, die sich aus den oben besprochenen Abbauprobe ergeben, läßt sich die mittlere Vernetzungslänge der Polyesterketten in dem dreidimensionalen Netzwerk der verschiedenen Polyesterharze angeben. In Tabelle 5 sind diese mittleren Vernetzungslängen als Ketten-gliederzahlen für die von uns untersuchten Polyesterharze angegeben.

⁴¹⁾ S. Knödler, Diplomarbeit, Stuttgart 1958.

Zuerst wird die Zahl der Fumarsäure-Reste, die in einer Copolymerisatkette vorhanden sind, bestimmt. Diese Zahl der Fumarsäure-Reste in einer Copolymerisatkette ist anzugeben, wenn das mittlere Molekulargewicht der Copolymerisatkette bekannt ist. Die Molekulargewichte der mit Diazomethan veresterten Copolymerisate werden nach einer empfindlichen ebullioskopischen Methode bestimmt. Die normale kryoskopische Methode ist wegen zu geringer Empfindlichkeit und Schwerlöslichkeit der Substanzen in dem benutzten Lösungsmitteln schlecht anwendbar²²⁾.

Aus dem bestimmten mittleren Molekulargewicht (\bar{M}) und dem Molekulargewicht des „Grundbausteins“ der Copolymerisatkette M (Styrol/Fumarsäure), das durch das experimentell bestimmte Verhältnis Styrol zu Fumarsäure im Copolymerisat gegeben ist, läßt sich die Zahl der Fumarsäure-Reste pro Copolymerisatkette ($= Z$) bestimmen.

$$Z = \frac{\bar{M}}{M(\text{Styrol}_x\text{-Fumarsäure-ester})}$$

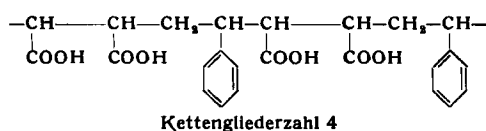
Das Ergebnis für zwei abgebaute vernetzte Polyester zeigt Tabelle 6.

Polyester Nr.	Molverhältnis Styrol/Fumarsäure		\bar{M}	Fumarsäure-Reste pro Copolymerisatkette
	Ausgangsmischung	Hydrolyseprodukt		
4	3,1	5,4	15 000	21
6	0,5	1,4	11 000	38

Tabelle 6. Maximale Zahl der Vernetzungsstellen in der Copolymerisatkette

Die Zahl der Fumarsäure-Reste ($= Z$) in einer Copolymerisatkette entspricht der Zahl maximal möglicher Vernetzungsstellen einer Copolymerisatkette, wenn keine Selbstvernetzung ($=$ Cyclisierung) eintritt. Wenn $Z = 1$ ist, so liegt nur Verzweigung vor. Diese Fragen werden weiter untersucht.

Die mittlere Vernetzungslänge in der Copolymerisatkette sollte aus dem experimentell bestimmten Verhältnis Styrol : Fumarsäure der durch Abbau gewonnenen Copolymerisate, das in Tabelle 4 Spalte 6 angegeben ist, in der gleichen Weise, wie es für die Polyesterketten beschrieben wurde, abzuleiten sein. Dieses ist aber nur dann möglich, wenn es sichergestellt ist, daß die Copolymerisatketten regelmäßig im Sinne des Verhältnisses Styrol : Fumarsäure aufgebaut sind. Die Angabe der Vernetzungslänge in der Copolymerisatkette ist einfach in den Fällen, in denen das Copolymerisat die Zusammensetzung Styrol : Fumarsäure $= 1:1$ hat, also durch folgende Formel dargestellt werden kann:



Hier ist die Vernetzungslänge durch den definierten Abstand der einpolymerisierten Fumarsäure-Reste gegeben. Das Maß hierfür ist die Kettengliederzahl 4.

²²⁾ G. Hägele, Diplomarbeit, Stuttgart 1958.

Für die Copolymerisate der Zusammensetzung $\text{—St}_x\text{·FS—}$, in denen x größer als 1 ist, ist die Frage nach der Vernetzungslänge nicht so eindeutig zu beantworten. Dieses hat folgenden Grund. Für das Copolymerisat wurde nur das Verhältnis Styrol zu einpolymerisierter Fumarsäure bestimmt. Dieses Verhältnis sagt nichts aus über die konstitutionsmäßige Zusammensetzung des Copolymerisates. So könnte ein Copolymerisat, für das ein Verhältnis Styrol zu einpolymerisierter Fumarsäure von 6:1 bestimmt wurde, im Sinne folgender beiden Formeln aufgebaut sein:

1. $\text{—St}_6\text{·FS—St}_6\text{·FS—St}_6\text{·FS—}$
2. $\text{—St—FS—St—FS—St—FS—St}_{18}\text{—}$

Formel 1 gilt für ein Copolymerisat, in dem die beiden Monomeren statistisch verteilt sind, Formel 2 für den Grenzfall eines Blockpolymeren. Es könnte sich bilden, indem zuerst bevorzugt Styrol mit Fumarsäure und zum Schluß nur noch Styrol polymerisiert. Auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen ist eine sichere Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten noch nicht möglich. Das durch Abbau aus dem vernetzten Polyesterharz gewonnene Copolymerisat wurde mit dem aus Styrol und Fumarsäureester erhaltenen Copolymerisat gleicher Zusammensetzung verglichen, für das eine statistische Verteilung der Monomeren angenommen werden muß. Bei der Fällungstitration unterschieden sich die beiden Copolymerisate. Das aus dem vernetzten Polyesterharz gewonnene Copolymerisat verhält sich polystyrol-ähnlicher. Dieses könnte durch eine Konstitution in Richtung auf Formel 2 bedingt sein.

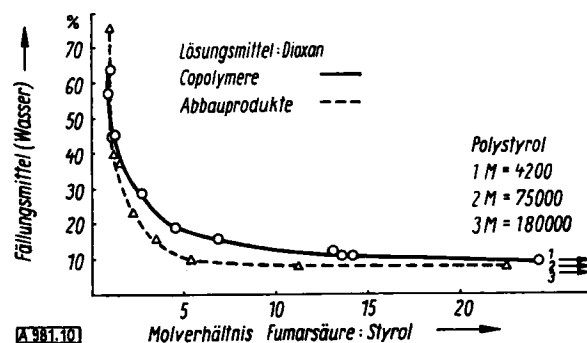


Abb. 10. Vergleich der Fällungstitration des aus dem Polyesterharz erhaltenen Copolymerisates mit dem entsprechenden Modell-Copolymerisat

Eine genaue Angabe über die Vernetzungslänge kann hier erst gegeben werden, wenn die Konstitution der durch Abbau aus dem Polyesterharz gewonnenen Copolymerisatketten sichergestellt ist. Dies wird durch chemischen Abbau der Copolymerisatkette und durch weitere Untersuchungen der Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und Konstitution der Copolymerisatketten zur Zeit versucht.

Für Unterstützungen bei unseren Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [A 981]