

So scheint die schwarzviolette Farbe – anders als nach früheren Deutungen^[11] – auf eine Assoziation des unsolvatisierten NH_2Br zurückzuführen zu sein. Die rotvioletten Farbtöne könnten wie bisher (als $\text{NH}_2\text{Br} \cdot x\text{NH}_3$, nicht als $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[11]) gedeutet werden oder einfach bei weniger weitgehender Assoziation des NH_2Br , durch Unterbrechung der Assoziate durch Solvensmoleküle, zustande kommen. Dafür spricht, daß an eingefrorenen rotvioletten Ätherlösungen je nach „ NH_2Br “-Konzentration λ_{max} zwischen 520 und $> 600 \text{ m}\mu$ liegt; die schwarzvioletten Suspensionen in Pentan absorbieren noch langwelliger.

Eingegangen am 21. März und 29. April 1966 [Z 212]

- [1] R. H. Sahasrabudhey, M. A. P. Rao u. I. Bokil, J. Indian chem. Soc. 30, 652 (1953).
- [2] R. Willstätter u. V. Hottenroth, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1783 (1904).
- [3] A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 767 (1882).

[4] J. K. Johannesson, Chem. and Ind. 1958, 98.

[5] J. K. Johannesson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2998.

[6] W. Moldenhauer u. M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 (1929).

[7] G. H. Coleman, H. Soroos u. C. H. Yager, J. Amer. chem. Soc. 55, 2075 (1933).

[8] J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 (1958).

[9] H. Galal-Gorchev u. J. C. Morris, Inorg. Chem. 4, 899 (1965).

[10] Die gleiche Erscheinung beim Einfrieren zeigen Lösungen des NH_2Br in fl. NH_3 ; vgl. E. Kurzbach, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1962.

[11] L. Birckenbach u. M. Linhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2265 (1929); M. Schmeisser, Z. anorg. allg. Chem. 246, 281 (1941) u. Vortrag in Freiburg/Brsg., Januar 1959; J. Jander u. E. Kurzbach in: Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of Nitrogen. Special Publication No. 10, The Chemical Society, London 1957; vgl. auch [8].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

Dieses Kolloquium fand vom 3. bis zum 5. März 1966 in Freiburg/Brsg. statt.

Untersuchungen über die thermische Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid

D. Braun und M. Thallmaier, Darmstadt

Trotz zahlreicher Untersuchungen über die thermische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid (PVC) sind die für die Auslösung dieser Reaktion verantwortlichen Stellen im Makromolekül bisher unbekannt. Um den Einfluß von Unregelmäßigkeiten im Bau der PVC-Ketten auf die thermische Zersetzung zu prüfen, wurde die Dehydrohalogenierung von Copolymeren aus Vinylchlorid und geringen Mengen Fumarsäurediäthylester (FDE), Isobutylein (IBu), Vinylbromid (VBr) und 2-Chlorpropen (2-CP) untersucht. Bei den Copolymeren mit VBr und mit 2-CP ist die Geschwindigkeit der thermischen Dehydrohalogenierung zwischen etwa 100 und 140°C proportional dem Quadrat des Molenbruchs dieser Bausteine in den Copolymeren; es läßt sich zeigen, daß damit die Geschwindigkeit dem Bruchteil derjenigen VBr- bzw. 2-CP-Einheiten proportional ist, die in Sequenzen aus zwei oder mehr Einheiten vorliegen. Man muß daraus schließen, daß unter den Versuchsbedingungen die Abspaltung eines Moleküls Halogenwasserstoff aus einem isoliert stehenden, thermisch labilen Grundbaustein nicht zur Auslösung der weiteren Abspaltung nach dem Reißverschluß-Mechanismus führt; erst wenn durch die Nachbarschaft eines zweiten labilen Grundbausteins oder durch die Anwendung höherer Temperaturen die Abspaltung eines zweiten Halogenwasserstoffmoleküls möglich ist, entstehen längere Polysequenzen. Die Bedeutung dieser Befunde für den Mechanismus der thermischen Abspaltung von HCl aus Polyvinylchlorid und für die Wirkungsweise von Hitzestabilisatoren wird diskutiert.

Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Polysequenzen lassen sich mit Hilfe der Elektronenspektren analysieren. Unter Zugrundelegung der für Polyenspektren gültigen Gesetzmäßigkeiten kann die Verteilung der Polysequenzlängen in PVC, Polyvinylbromid (PVBr) sowie in Vinylchlorid-FDE- und Vinylchlorid-IBu-Copolymeren näherungsweise ermittelt werden. In abgebautem PVC nimmt die Häufigkeit der Sequenzen mit zunehmender Zahl an konjugierten Doppelbindungen kontinuierlich ab; in abgebautem PVBr sind mittlere Polysequenzen mit 12 bis 13 Doppelbindungen

am häufigsten vertreten. Beim PVC nimmt mit der Dauer des Abbaues, d.h. mit zunehmender HCl-Abspaltung, die Gesamtkonzentration an Polysequenzen im Verhältnis zur abgespaltenen HCl-Menge ab. Die Häufigkeitsverteilung verschiebt sich zugunsten der kürzeren Sequenzen, was auf das bevorzugte Verschwinden der längeren Polysequenzen durch Sekundärreaktion zurückgeführt wird.

Über die Lösungseigenschaften von Polyvinylpyrrolidon

W. Burchard, Freiburg

Streulichtmessungen an Polyvinylpyrrolidon (PVP) in zahlreichen Lösungsmitteln und in Mischungen aus Lösungsmittel und Fällungsmittel zeigen, daß der Trägheitsradius deutlich von der Zusammensetzung der Θ -Lösungsmittel abhängt (Konformationsänderung). Der Übergang von einer Konformation zur anderen wird jedoch schon weit oberhalb des Θ -Punktes durch eine relativ geringe Menge von Fällungsmitteln ausgelöst. Die Konformationsänderung ist besonders ausgeprägt bei wässrigen Lösungen, denen man Aceton oder Dioxan zumsicht. Aceton bewirkt eine Expansion des Knäuels, Dioxan dagegen eine Schrumpfung, die nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht werden. Die Konformationsänderung wird durch bevorzugte Solvatation bestimmter Gruppen im Makromolekül erklärt.

Auch Messungen in Alkoholen mit verschiedenen langen, unverzweigten Kohlenwasserstoffresten weisen auf eine Veränderung der ungestörten Trägheitsradien mit wachsender Kohlenwasserstoffkette hin. Der direkte Nachweis bereitet allerdings Schwierigkeiten, weil die ungestörten Trägheitsradien nicht mehr mit dem Θ -Trägheitsradius gleichgesetzt werden können.

Bausteinanalyse bei Homo- und Copolymerisaten des Trioxans mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie

K. Burg, Frankfurt/Main-Höchst

Wenn man Homo- und Copolymerisate des Trioxans an einer Platinspirale pyrolysiert und die Produkte sofort gaschromatographisch trennt, erhält man bei einer Pyrolysetemperatur von 1000°C eine Vielzahl von Bruchstücken, die nur sehr schwer zu identifizieren sind. Die Pyrolyse-Gaschromatogramme verschiedener Copolymerisate des Trioxans zeigen

charakteristische Unterschiede, so daß die Methode zur Unterscheidung der Polymeren herangezogen werden kann. Es ist aber nicht möglich, aus der Struktur der Bruchstücke auf den Bau der Polymeren zu schließen.

Mischt man den Polymeren geringe Mengen saurer Agentien zu und führt dann eine Pyrolyse bei 500 °C mit anschließender gaschromatographischer Analyse durch, so erhält man erheblich einfache Chromatogramme. Es treten nur noch wenige Bruchstücke auf, die leicht identifiziert und auf die Struktur der Polymeren zurückgeführt werden können. Die wichtigsten Pyrolyseprodukte des Polytrioxans sind Formaldehyd, Trioxan und Tetroxan, während aus dem Copolymerisat von Trioxan und Äthylenoxid vornehmlich Formaldehyd, 1,3-Dioxolan, Trioxan, 1,3,5-Trioxepan, Diäthylenglykoformal und Tetroxan entstehen. Bei der Pyrolyse in Gegenwart eines sauren Agens werden demnach die Acetalbindungen katalytisch gespalten, während die Ätherbindungen erhalten bleiben. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme erlaubt die Bestimmung des Äthylenoxidgehaltes im Copolymerisat aus Trioxan und Äthylenoxid und des Verhältnisses von Mono-, Di- und Trioxyäthylen-Einheiten in Polymeren.

Bestimmung der molekularen Uneinheitlichkeit von Polymeren durch Gel-Permeations-Chromatographie

*M. J. R. Cantow, R. S. Porter und J. F. Johnson,
Richmond, California (USA)*

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gestattet die rasche Bestimmung der molekularen Größenverteilung von Polymeren. Es handelt sich um eine Säulen-Chromatographie, bei der die stationäre Phase von einem heteroporösen, gequollenen Netzwerk gebildet wird, dessen Permeabilität über mehrere Größenordnungen variiert. Eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren wird durch das Gel gegeben, wobei die Polymermoleküle in alle Teile des Netzwerkes diffundieren, die ihnen nicht aufgrund ihrer Größe versperrt sind. Folglich dringen die kleineren Moleküle des Gelösten tiefer ein und werden länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle.

Ein käufliches GPC-Instrument (Waters) mit einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat als stationärer Phase wurde benutzt, um Polyisobutylene mit breiten und engen Molekulargewichtsverteilungen zu untersuchen. Die mittleren Molekulargewichte der Präparate lagen zwischen 2000 und 10⁶. Ein Programm für elektronische Rechenmaschinen wird beschrieben, das die Versuchsergebnisse rasch auswertet. Eingangsinformationen sind Elutionsvolumen (als Maß für die Molekülgröße) und Anzeige des registrierenden Refrakтомeters (als Maß für die Menge des Polymeren). Diese Daten werden numerisch integriert, und die Elutionsvolumina werden mit einer Eichkurve in Molekulargewichte umgewandelt. Zwei Methoden zur Aufstellung derartiger Eichkurven werden beschrieben. Die Ausgangsgrößen des Rechenprogramms sind kumulative und differentielle Molekulargewichtsverteilungen sowie Werte für M_n , M_v , M_w , M_z und M_{z+1} . Unter Benutzung dieser Mittelwerte werden die konventionellen Uneinheitlichkeiten nach der Definition von G. V. Schulz berechnet und tabelliert. Weiterhin werden die Standardabweichungen der differentiellen Häufigkeits- und Massenverteilung erhalten. Die Vorteile dieser Größen zur Charakterisierung einer Molekulargewichtsverteilung durch nur einen Parameter werden diskutiert. Für den Zusammenhang zwischen nicht-Newtonsschem Viscositätsverhalten und der Breite der Molekulargewichtsverteilung wurde eine gute Korrelation mit Hilfe der Standardabweichung erreicht.

Elasto-Osmometrie

J. van Dam, Delft (Holland)

In der Elasto-Osmometrie werden Spannungsänderungen eines gestreckten und gequollenen Streifens vernetzten Silicongummis bei konstanter Länge gemessen. Diese Spannungs-

änderungen sind die Folge einer Entquellung des Streifens, wenn das reine Lösungsmittel durch eine Polymerlösung ersetzt wird. Das Quellungsgleichgewicht stellt sich in 10–15 Minuten ein. Die dabei auftretende Spannungsänderung ist eine Funktion des chemischen Potentials des Lösungsmittels und damit des Zahlenmittels des Molekulargewichtes und der Konzentration des gelösten Polymeren:

$$\left(\frac{df}{dc}\right)_{c=0} = BRT/\overline{M}_n$$

B ist eine vom verwendeten Kautschuk und vom Lösungsmittel abhängige Konstante.

Die Methode ergibt gute Resultate für Polystyrol und Polyvinylacetat in Toluol und für Celluloseacetat in Dioxan, vorausgesetzt, daß das Molekulargewicht größer als 5000 ist. Die obere Grenze liegt bei einem Molekulargewicht von etwa 150000 mit einer Genauigkeit von 10%.

Kinetik und Molekulargewichtsverteilungen bei anionischen Polymerisationen in schwach solvatisierenden Lösungsmitteln

R. V. Figini, Mainz

Bisherige Untersuchungen der Reaktionskinetik und der Molekulargewichtsverteilungen bei anionischen Polymerisationen wurden mit Natrium-Naphthalin als Initiator und in relativ stark solvatisierenden Lösungsmitteln durchgeführt [1–3]. Mit der Absicht, eine genauere Analyse der Molekulargewichtsverteilungen zu ermöglichen, haben wir Cumyl-natrium als Initiator gewählt, da dieses bei der Anlagerung des Monomeren eine nur monoaktiv wachsende Kette bildet. Um gleichzeitig den Einfluß des Dissoziationsvermögens des Lösungsmittels auf die Reaktionsfähigkeit des ionischen Kettenendes zu prüfen, wurde als Lösungsmittel Cumylmethyläther verwendet. Der Unterschied der Dielektrizitätskonstante (3,7) gegenüber denen von Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran (7,4 bzw. 5,5 bei 25 °C) ließ für Cumylmethyläther ein geringeres Solvatisierungsvermögen erwarten.

Die kinetische Analyse ergab eine Monomeranlagerung nach der ersten Ordnung wie bei den früher untersuchten Systemen und eine erwartungsgemäß geringere Wachstumskonstante von ca. 1 · Mol⁻¹ · sec⁻¹ bei -20,5 °C, die nur wenig von der Initiatorkonzentration abhängt. Die Abhängigkeit verschwindet ganz bei Zugabe von Elektrolyt (Natrium-tetraphenylborat). Das mittlere Molekulargewicht wächst während der Polymerisation proportional mit dem Umsatz. Die Molekulargewichtsverteilungen der ohne Elektrolyt hergestellten Polymere weichen von einer Poisson-Funktion stark ab. Bei Zugabe von Elektrolyt verringert sich die Breite der Verteilung derart, daß der Unterschied zu einer Poisson-Funktion sehr klein wird.

Die Befunde werden an Hand des Zweiwegwachstumsmechanismus [1–3] interpretiert, wobei als Reaktionsträger für die Monomeranlagerung freie Anionen oder Ionenpaare angenommen werden. Die aus dieser Vorstellung theoretisch mit der Momentmethode [4] abgeleiteten Molekulargewichtsverteilungen stimmen mit den experimentellen Befunden innerhalb der Fehlergrenze überein. Damit ist ein unabhängiger Beweis für das angenommene Reaktionsschema gegeben.

[1] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964); R. V. Figini, H. Hostalka, K. Hurn, G. Löhr u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. N.F. 45, 269 (1965); H. Hostalka u. G. V. Schulz, ibid. 45, 286 (1965).

[2] W. K. R. Barnikol u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 68, 211 (1963); 86, 298 (1965); Z. physik. Chem. N.F. 47, 89 (1965).

[3] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid u. M. Szwarc, Polymer 5, 54 (1964); J. physic. Chem. 69, 612 (1965).

[4] R. V. Figini, Makromolekulare Chem. 71, 193 (1964); R. V. Figini, unveröffentlichte Ergebnisse.