

Charakterisierung von Baker-Williams-Fractionen durch Trübungstiteration

G. Glöckner, Dresden

Bei der analytischen Baker-Williams-Fraktionierung mit 0,1 bis 0,3 g Ausgangsmaterial fallen viele Fraktionen in Mengen von nur wenigen Milligramm an. Die Molekulargewichte dieser kleinen Proben lassen sich durch Fällungstiteration ermitteln. Beim Auftragen der Trübung über dem Volumenbruch des Fällungsmittels ergeben sich Kurven, die steil von der Abszisse aufsteigen. Die Trübungskurven der zur Eichung benutzten, durch fraktionierte Fällung oder Dreiecksfraktionierung gewonnenen Substanzen steigen dagegen nur allmählich an und zeigen einen S-förmigen Verlauf. Daraus wird geschlossen, daß die Baker-Williams-Fractionen einheitlicher als die Eichproben sind.

Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Elutionsgeschwindigkeit auf die Schärfe der Fraktionen hat. Bei einer Geschwindigkeit, die etwa viermal so groß wie die normalerweise angewendete ist, läßt die Trübungstiteration der Fraktionen noch keinen nachteiligen Einfluß erkennen. Erst bei weiterer, wesentlicher Erhöhung der Elutionsgeschwindigkeit werden S-förmige Trübungskurven erhalten.

Mit dem untersuchten System (Polybutylmethacrylat in Aceton/Methanol) kann demnach rascher gearbeitet werden. Es wird vermutet, daß auch bei anderen Substanzen höhere Elutionsgeschwindigkeiten zulässig sind.

Untersuchung und Anwendung von Poly-S-vinylmercaptalen als Strahlenschutzstoffe

K. Gollmer und H. Ringsdorf, Marburg

S-Vinylmercaptale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$) wurden durch Dehydratisierung der entsprechenden β -Hydroxyäthylverbindungen dargestellt und sowohl zur kinetischen Untersuchung ihrer Polymerisationstendenz als auch zur Synthese von makromolekularen Schutzstoffen gegen ionisierende Strahlungen ($^{60}\text{Co}-\gamma$) verwendet.

Die Bruttogeschwindigkeit (V_p in $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$) der radikalisch mit Azodiisobuttersäurenitril initiierten Polymerisation der S-Vinylverbindungen ist stark vom Substituenten abhängig:

R = iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH=CH ₂	C ₆ H ₅	Styrol
$10^3 \cdot V_p = 0,074$	0,553	1,056	5,67	0,767	1,006

Die Annahme, daß sich hierbei induktive und sterische Effekte überlagern, wird durch die Ergebnisse von Viskositätsmessungen und durch die Kernresonanzspektren der Monomeren gestützt.

Bei Strahlenschutzuntersuchungen^[5] an Mäusen haben sich Copolymere der S-Vinylmercaptale mit Vinylpyrrolidon als ebenso wirksam erwiesen wie niedermolekulare Sulfhydrylverbindungen. Die Polymeren sind jedoch länger wirksam. Charakteristisch ist außerdem, daß die Polymeren vornehmlich die Schädigung des Intestinaltraktes und damit eine Störung des Elektrolyt- und Wasserhaushaltes unterbinden.

Herstellung difunktioneller Imidderivate und ihre Überführung in Polymere

G. Greber und R. Pense, Freiburg

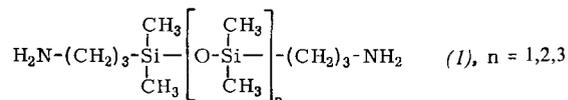
Die Herstellung von löslichen und schmelzbaren Makromolekülen mit eingebauten Imidgruppen wurde auf zwei Wegen versucht:

1. Aus Pyromellitsäure-dianhydrid oder Trimellitsäureanhydrid und p-Aminophenol, Äthanolamin, p-Amino-

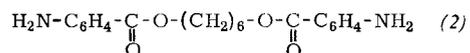
[5] Diese Untersuchungen wurden zusammen mit W. Rütger am Institut für Strahlenbiologie und Isotopenforschung der Universität Marburg durchgeführt.

benzoesäure oder p-Aminobenzoesäureestern entstehen monomere Imidderivate mit zwei reaktionsfähigen Gruppen, die mit geeigneten Partnern zu Makromolekülen polykondensieren oder polyaddieren. So führen z. B. die Umsetzung des am besten löslichen N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)-pyromellitimids mit Adipinsäure, Phosgen oder Hexamethylen-diisocyanat zu Polyesterimiden oder Polyurethanimiden, die zum Teil löslich und schmelzbar sind.

2. Ebenfalls lösliche und schmelzbare, bis über 300 °C beständige Polyimidderivate erhält man bei der Polykondensation von Pyromellitsäure-dianhydrid mit den ω,ω' -Bis-(γ -aminopropyl)-polysiloxanen (1):



Dagegen resultieren mit dem Esterdiamin (2) als Diamin-komponente nur unlösliche und unschmelzbare Produkte.



Untersuchungen der Phasengleichgewichte als Grundlage der Fraktionierung von Polymeren

J. Klein, München

Fraktionierungen von Polymeren sind als molekulargewichtsabhängige Entmischungsvorgänge aus homogener Phase unter Neubildung einer zweiten Phase zu verstehen. Die Analyse der Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen – der verdünnten Phase (Solphase) und der konzentrierten Phase (Gelpphase) – in bezug auf den Anteil an Polymer, Lösungsmittel und Fällungsmittel zeigt, daß das Phasengleichgewicht, wie von der statistischen Thermodynamik gefordert, univariant ist.

Für die Beschreibung der Fraktionierung ist besonders die Kenntnis der Phasengleichgewichtskurve im Bereich der verdünnten Lösung (Solphase) wichtig, da sie die unter den jeweiligen Bedingungen maximal lösliche Polymermenge angibt und bei Kenntnis der Ausgangsmenge in der Lösung den in einem Fraktionierschritt ausgefällten Polymeranteil zu bestimmen gestattet.

Am Beispiel des Systems Polystyrol/Benzol/Methanol wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtskurve von der Konzentration und dem Molekulargewicht des Polymeren sowie von der Temperatur bestimmt. Dies führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Konzentration: Der Zusammenhang zwischen dem Fällungsmittelgehalt γ^* am Fällungspunkt (für M und T = const.) und dem Logarithmus der Polymerkonzentration c^* ergibt bei Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich eine stetig gekrümmte Kurve.

2. Molekulargewicht: Der Fällungsmittelgehalt γ^* (für c und T = const.) ist eine lineare Funktion von $1/M^2$, wobei $\alpha < 0,5$ ist und mit der Konzentration variiert.

3. Temperatur: γ^* ist eine lineare Funktion der Temperatur T, die Steigung der Geraden ist unabhängig von c und M. Als vierter Parameter ist die Polydispersität zu berücksichtigen. An Mischungen aus Proben verschiedenen Molekulargewichts wurde gezeigt, daß niedermolekulare – das Zahlenmittel des Molekulargewichtes verändernde Beimengungen – nicht löslichkeitsvermittelnd wirken; der Fällungspunkt ist charakteristisch für die Partialkonzentration des für die Fällung verantwortlichen Polymerisationsgrades. Dieser Befund erlaubt den Schluß, daß das Verhalten einer polydispersen Mischung als Summe des Verhaltens der einzelnen Bestandteile entsprechend ihrer Partialkonzentration beschrieben werden kann. Damit kann bei Kenntnis der analytisch bestimmten Gleichgewichtskurven der Verlauf einer Fraktio-