

zwischen Polymerkonzentration und Elutionsvolumen V_e . Nach Umwandlung von V_e über eine geeignete Funktion in das Molekulargewicht M folgt daraus die Molekulargewichtsverteilung.

Die Transformationsfunktion gewinnt man empirisch; für passende Kolonnenkombinationen eignet sich oft eine Funktion der Form $\log M = A - B \cdot V_e$. An Hand dieser und anderer Eichfunktionen werden theoretisch zu erwartende Elutionskurven für Polymere mit wohlbekannter Schulz-Verteilung berechnet und deren Abweichungen von den GPC-Schreiberkurven ermittelt.

Etwas unerwartet ergibt sich für eine einzelne GPC-Kolonne, die dem untersuchten Molekulargewichtsbereich gut entspricht, eine fast vollkommene Übereinstimmung zwischen theoretischer und Schreiberkurve. Dagegen werden für die stärker separierenden Kombinationen von Kolonnen in Zweier- oder Vierergruppen Elutionskurven geschrieben, die einer zu engen Molekulargewichtsverteilung entsprechen. Das bedeutet für eine Mischung von zwei Polymeren mit stärker verschiedenem Molekulargewichtsmittel eine zu hohe Trennwirkung. Eine Analyse dieses Befundes wird dadurch erschwert, daß andererseits in den Elutionskurven von Polymeren mit Mehrmaximaverteilungen nicht immer alle erwarteten Einzelmaxima aufgelöst sind.

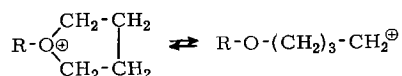
[*] Prof. Dr. G. Meyerhoff
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

Über den Mechanismus der Bildung von Polyestern aus cyclischen Anhydriden und Ringäthern durch kationische Initiatoren

Von K.-H. Reichert (Vortr.), J. Habermeier und K. Hamann[*]

Frühere Untersuchungen über die kationisch initiierte Bildung von Polyestern und Poly-[esteräthern] aus Ringäthern und Dicarbonsäureanhydriden^[1] haben gezeigt, daß der Gehalt an Äthergruppierungen im entstehenden Polymeren stark von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von Art und Konzentration des Initiators abhängt.

Die bisherige Annahme, daß die Reaktion im wesentlichen als Copolymerisation mit gekoppeltem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht des Ringäthers aufgefaßt werden kann, wurde durch vergleichende kinetische Untersuchungen über die Polymerenbildung und an Modellreaktionen erhärtet. Die Bildungsgeschwindigkeit der Polymeren ist bis zu Ausbeuten von ca. 60 Gew.-% unabhängig von der Konzentration der Monomeren. Daraus wird geschlossen, daß die Ringöffnung des primär gebildeten cyclischen Oxoniumions



die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

Modellversuche über die Geschwindigkeit der Acylierungsreaktion von *n*-Dibutyläther mit Bernsteinsäureanhydrid, über die Einstellung des Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewichts von Polytetrahydrofuran durch Depolymerisation sowie über die Bildungsgeschwindigkeit von Polyestern oder Poly-[esteräthern] aus Polytetrahydrofuran und Bernsteinsäureanhydrid zeigten, daß unter den normalen Copolymerisationsbedingungen eine direkte Acylierung von Äthergruppen in der Polymerkette nur in sehr untergeordnetem Ausmaß zu erwarten ist, während der Äthergehalt der entstehenden Polymeren sicher stark durch das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht des entsprechenden Polyäthers beeinflusst wird. Für die kinetischen Versuche wurden zwei Initiatortypen mit unterschiedlichem Einfluß auf den Reaktionsablauf verwendet. Während die Copolymeren aus Tetrahydrofuran und Bernsteinsäureanhydrid bei Verwendung von $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ einen konstan-

ten Äthergehalt über den gesamten Ausbeutebereich zeigen, nimmt der Äthergehalt bei Verwendung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+\text{PF}_6^-$ im Verlauf der Reaktion ab. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Depolymerisationsergebnissen an Polytetrahydrofuran, wonach $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ eine schnellere Gleichgewichtseinstellung bewirkt als $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+\text{PF}_6^-$.

Weitere Versuche zeigten, daß der Verlauf der Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden unter vergleichbaren Bedingungen von den Reaktionspartnern abhängt. So ergibt sich aus der Polymerausbeute und aus dem Äthergehalt folgende Reihe für die Reaktionsfähigkeit einiger Dicarbonsäureanhydride gegenüber Tetrahydrofuran: Bernsteinsäureanhydrid > *cis*-Hexahydrophthalsäureanhydrid > Maleinsäureanhydrid > Phthalsäureanhydrid. Für die Reaktivität von Ringäthern gegenüber Bernsteinsäureanhydrid gilt: Tetrahydrofuran > 3-Methyltetrahydrofuran > 2-Methyltetrahydrofuran > Oxepan > 1,4-Dioxan > Tetrahydropyran. Die Reihe der Ringäther läßt sich qualitativ durch das Zusammenwirken von Ringspannung und Basizität des Äthersauerstoffs verstehen.

[*] Dr. K.-H. Reichert, Dipl.-Chem. J. Habermeier und Prof. Dr. K. Hamann
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart, Wiederholdstraße 10

[1] J. Habermeier, K.-H. Reichert u. K. Hamann, J. Polymer Sci. C, im Druck; A. Hilt, K.-H. Reichert u. K. Hamann, Makromolekulare Chem., im Druck.

Torsionsschwingungsmessungen an Hochpolymeren im kautschukelastischen Bereich

Von E. E. Schäfer und G. Rehage[*]

Die elastischen Eigenschaften über Hauptvalenzen vernetzter, trockener und gequollener Elastomere wurden oberhalb der Einfriertemperatur untersucht. Es wurde geprüft, ob die aus der statistischen Thermodynamik für den entropieelastischen Zustand der Materie abgeleiteten Theorien auf Torsionsschwingungsmessungen angewendet werden können. Mit diesen Messungen sollen die wichtigsten Parameter zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von realen Netzwerken, der Vernetzungsgrad und der energieelastische Anteil des Speichermoduls G' , bestimmt werden.

Zu diesem Zweck haben wir ein Torsionspendel gebaut, das es uns erlaubt, den Temperaturverlauf des Speichermoduls auch bei hochgequollenen Elastomeren auf mindestens 0,5 % genau zu bestimmen.

Die Untersuchungen wurden an Polymethacrylsäuremethylester durchgeführt, der in Substanz oder in einer Chlorbenzol-Lösung mit Äthylenglykoldimethacrylat vernetzt worden war, ferner an Naturkautschuk, der mit Dicumylperoxid vernetzt war. Bei fast allen Proben wurde – nachdem wir sie vor der Messung ca. 3 Wochen in *m*-Xylol extrahiert hatten – in einem größeren Temperaturbereich ein lineares Ansteigen des Speichermoduls G' mit der Temperatur beobachtet.

Aus der Steigung dieser Geraden konnten wir den effektiven (physikalisch wirksamen) Vernetzungsgrad berechnen. Bei ein und derselben Probe hängt er nicht vom verwendeten Quellungsmittel ab.

Aus dem Achsenabschnitt der Geraden $G'(T)$, den wir sowohl graphisch als auch analytisch bestimmt haben, wurde der energieelastische Anteil G'_U des Speichermoduls bestimmt. G'_U wurde auf den Gesamtspeichermodul bezogen, da dann die Fehler bei der Bestimmung der Probendimensionen herausfallen. Bei den ungequollenen Methylmethacrylat-Proben ist der energieelastische Anteil des Speichermoduls kleiner als 5 %, sie sind also in diesem Temperaturbereich fast ideal kautschukelastisch. Bei den trockenen Kautschukproben beträgt er je nach Vernetzungsgrad 21 bis 32 %. Er steigt stets mit dem Vernetzungsgrad an.

Mit dem Volumenquellungsgrad erhöht sich der energieelastische Anteil des Speichermoduls bei konstantem Vernet-