

Makromolekulares Kolloquium

Vom 29. Februar bis 2. März 1968 fand in Freiburg/Br. das Makromolekulare Kolloquium statt.

Aus den Vorträgen:

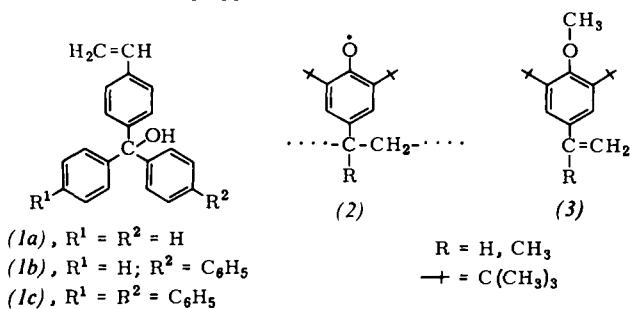
Neuere Untersuchungen zur Darstellung von stabilen Polyradikalen

Von D. Braun, R. J. Faust und B. Meier^[*]

Während neutrale makromolekulare Stoffe und Polyanionen gut untersucht sind, ist über Makromoleküle mit stabilen radikalischen Grundbausteinen bisher nur sehr wenig bekannt. Wir bezeichnen solche Polymere, die in vielen oder im Idealfall in allen Grundbausteinen ein ungepaartes Elektron besitzen, als Polyradikale^[1].

Über polymere Triarylhydrazyle sowie über Polyradikationen wurde bereits berichtet^[2]. Inzwischen gelang auch die Synthese von Polykohlenstoffradikalen und von Polysauerstoffradikalen.

Polymere oder Copolymeren aus 4-Vinyltriarylmethanolen (1) lassen sich polymeranalog in polymere Triarylmethylchloride überführen. Mit Zink oder Alkalimetallen erhält man daraus bei völligem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff polymere Triarylmethylradikale. Die Polyradikale reagieren mit überschüssigen Alkalimetallen zu Polyanionen; mit Sauerstoff entstehen zunächst polymere Peroxy-radikale, die dann unter Peroxidbildung vernetzen. Die Poly-4-vinyltriaryl methylradikale disproportionieren am Licht langsam zu diamagnetischen Produkten, die Triarylmethan- und Chinodimethangruppen enthalten.



Poly-phenoxyle vom Typ (2) lassen sich durch Dehydrierung von sterisch behinderten Poly-phenolen mit Bleidioxid in inerter Atmosphäre darstellen. Zu den Ausgangsprodukten gelangt man z.B. durch kationische Homo- oder Copolymerisation von 4-Vinyl- oder 4-Isopropenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol oder durch Polymerisation von (3) und anschließende Ätherspaltung mit Alkalimetall. Wenn R = CH₃ ist, erhält man analog dem 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl ein in inerter Atmosphäre sehr stabiles Polyradikal; ist R = H, so sind die Poly-phenoxyle wesentlich stabiler als das niedermolekulare Modell.

[*] Prof. Dr. D. Braun, Dr. R. J. Faust und cand. chem. B. Meier
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[1] D. Braun u. R. J. Faust, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 838 (1966).

[2] D. Braun u. I. Löflund, Vortrag Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 1962; D. Braun, I. Löflund u. H. Fischer, J. Polymer Sci. 58, 667 (1962).

Kernresonanzspektroskopie an taktischen Copolymeren

Von E. Klesper, H.-J. Cantow (Vortr.) und W. Gronski^[*]

Betrachten wir den Aufbau binärer Copolymerer aus zwei monosubstituierten α -Olefinen, so ergibt sich eine Vielzahl von Anordnungsmöglichkeiten dadurch, daß beide in die Kette eingebauten Grundbausteine je ein pseudoasymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. So wird z.B. die Lage der Protonenresonanzen der α -Methylgruppen in Copolymeren aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure durch die Art und die d- oder l-Position der Substituenten der Bausteine in der unmittelbaren Nachbarschaft beeinflußt. Es sind dann 20 magnetisch grundsätzlich unterscheidbare Triaden von Monomerfolgen möglich, nämlich je sechs iso-, sechs syndiotaktische und acht heterotaktische. Bei der durch die begrenzte Beweglichkeit von Polymerketten bedingten relativ hohen Linienbreite der Resonanzen erscheint die Trennung von 20 Signalen kaum möglich.

Wir stellten deshalb mit Ziegler-Natta-Katalysatoren zunächst hochsyndiotaktisches Polymethylmethacrylat her und erhielten daraus durch partielle polymeranaloge Verseifung cosyndiotaktisches Methylmethacrylat(a)-Methacrylsäure(b)-Copolymeres.

Dann verringert sich die Zahl der Triaden auf sechs, die beiden „chemisch reinen“ (aaa und bbb) und je zwei kompositive, nämlich die mit der „chemischen Nahtstelle“ zwischen zwei Blöcken (aab und abb) und die chemisch alternierenden (aba und bab).

Durch Messungen in Pyridin wurden bei 100 MHz die entsprechenden Resonanzpositionen gefunden. Die Signale wurden unter Heranziehung von Modellsubstanzen, chemischer Verschiebung, Erscheinungen beim Wechsel des Lösungsmittels und statistischen Überlegungen zugeordnet. Der Vergleich der experimentell gefundenen Triadenhäufigkeiten mit der Rechnung legt nahe, daß das verseifende Agens entlang der syndiotaktischen Polymerkette regellos angreift. Bei der partiellen Verseifung hochisotaktischen Polymethylmethacrylates wurden nur vier Resonanzpositionen in starker Intensität gefunden und vorläufig zugeordnet. Erste Messungen mit dem Varian-Supraleit-Kernresonanzspektrometer bei 220 MHz führten zu einer verbesserten Auflösung von Protonenresonanzsignalen.

[*] Dr. E. Klesper, Prof. Dr. H.-J. Cantow u. Dipl.-Phys. W. Gronski
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Zur Unverträglichkeit von Polymergemischen

Von R. Kuhn, H.-J. Cantow (Vortr.) und W. Burchard^[*]

Lichtstreuungsmessungen an einem niedermolekularen Polystyrol (PS) mit $M_w \approx 10^5$ im isorefraktiven Polymer/Lösungsmittelsystem Polymethylmethacrylat(PMMA)/Benzol^[1] ergaben, daß der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 des PS stark vom mittleren viskosimetrischen Molekulargewicht M_v und der Konzentration des PMMA abhängt, dagegen zwischen 20 und 60 °C kaum von der Temperatur. Bezeichnet man die PMMA-Konzentration am Θ -Punkt, bei dem A_2 des PS gleich Null ist, mit c_Θ , und normiert man die gemessene PMMA-Konzentration c auf c/c_Θ , so erhält man eine eindeutige Beziehung zwischen A_2 und c/c_Θ , die unabhängig vom Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung des verwendeten PMMA ist.

Ferner wird der Einfluß des Mono-, Di- und Trimeren sowie des hydrierten Monomeren des Methylmethacrylates auf A_2 des PS in Abhängigkeit vom Volumenanteil Benzol/Oligomeres besprochen. Das untersuchte PS bildet in PMMA bei einem Polymerisationsgrad von $\bar{P}_w \approx 17$ ohne Benzolzusatz ein Θ -System.

Die Abhängigkeit der Phasentrennung bei PMMA/PS/Benzol von den Variablen des Systems wird aus dem ersten Trübungspunkt beurteilt. Voraussagen über Verträglichkeitsgrenzen ließen sich befriedigend an lösungsmittelfreien Folien aus PMMA/PS bestätigen^[1].

Messungen der Winkelabhängigkeit des Streulichts eines hochmolekularen PS mit $\bar{M}_w \approx 10^6$ ergaben, daß die c_Θ -Konzentrationen fast unabhängig vom Molekulargewicht des PS sind und daß die Trägheitsradien r des PS mit zunehmender PMMA-Konzentration nur sehr schwach abnehmen und beim Θ -Punkt um $\approx 50\%$ über den in binären Lösungen gefundenen r_Θ -Werten liegen. Die gemessenen Trägheitsradien sind, solange keine Trübung zu sehen ist, praktisch temperaturunabhängig. Am visuellen Trübungspunkt nehmen die Trägheitsradien stark zu.

[*] Dipl.-Phys. R. Kuhn, Prof. Dr. H.-J. Cantow und Dr. W. Burchard
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität 78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] R. Kuhn, H.-J. Cantow u. W. Burchard, Angew. makromol. Chem., im Druck.

Über die Polymerisation von ungesättigten, stark gespannten Ringsystemen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren und mit Halogeniden von Metallen der 8. Nebengruppe

Von G. Dall'Asta^[*]

Monomere wie Cyclobuten, 1-Methylcyclobuten, 3-Methylcyclobuten, Bicyclo[4.2.0]oct-7-en und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien verdanken ihre bemerkenswerte Polymerisationsfreudigkeit dem stark gespannten Cyclobuten-Ring. Diese Monomeren konnten daher sowohl mit Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch mit den weniger aktiven Halogeniden von Metallen der 8. Nebengruppe in polaren Lösungsmitteln polymerisiert werden. Die Polymerisation verläuft dabei entweder unter Öffnen der Doppelbindung oder unter Ringöffnung. Beim Vorliegen von mehr als einem Ring im Monomeren öffnet sich bei der Polymerisation stets der energiereichere viergliedrige Ring.

Die chemische Struktur der Polymeren wird in erster Linie vom Übergangselement im Katalysatorsystem bestimmt, doch auch das Metall der metallorganischen Verbindung beeinflußt den Polymerisationsablauf sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Struktur der Polymeren. Dieses Verhalten gestattet Rückschlüsse auf Natur und Wirkungsweise von Ziegler-Natta-Katalysatoren.

[*] Doz. Dr. G. Dall'Asta
Soc. Montecatini Edison, Istituto di Ricerche Donegani, Via Giuseppe Colombo 81, und Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano (Italien)

Einfluß der Struktur auf die Unverträglichkeit von Polymergemischen in Lösung

Von O. Fuchs^[*]

Polyvinylacetat und Polymethylacrylat sollen nach Literaturangaben im festen Zustand miteinander verträglich sein. Zwar wird beim Eindampfen der gemeinsamen Lösung beider Polymerer z.B. in Äthylacetat ein klarer Film erhalten; wird der Film aber kurz in den Dampf einer Flüssigkeit gehalten, die nur das eine Polymere gut, das andere aber viel schlechter

solvatisiert, so tritt die Inhomogenität des Filmes klar zutage. Auch in Lösung liegt erwartungsgemäß bereits eine Unverträglichkeit vor, wobei sich zwei getrennte Schichten bilden. Bei Verwendung gleicher Gewichtsmengen beider Polymeren enthält die eine Schicht nach IR-Aufnahmen doppelt soviel des einen Polymeren wie des anderen und umgekehrt.

Um den Einfluß geringer Konstitutionsunterschiede auf die Unverträglichkeit von Polymergemischen in Lösung festzustellen, wurden 15 Polyacrylate und Polymethacrylate untersucht. Die Polymeren unterscheiden sich durch die Länge und die Verzweigung der Alkylgruppen sowie durch die Molekulargewichte. Die Erscheinungen wurden je an Zweierkombinationen der Polymeren in Benzol als gemeinsamem Lösungsmittel bei 20 °C studiert (insgesamt 98 Paare). Als Grad der Unverträglichkeit dient die Grenzkonzentration c_g , bei der die beiden Polymeren eines Paares beim Verdünnen der Mischung gerade miteinander verträglich werden. Ein hoher c_g -Wert bedeutet demnach gute Verträglichkeit. Die Ergebnisse zeigen, daß bereits geringe Unterschiede in der Konstitution der Polymeren zu einer Unverträglichkeit Anlaß geben. Der Gang der c_g -Werte bei Variation der Alkylgruppengröße in den Polymeren läßt sich vom molekulophysikalischen Standpunkt qualitativ gut verstehen. Mit steigendem Molekulargewicht eines der beiden Partner fällt c_g ab.

[*] Prof. Dr. O. Fuchs
Farbwerke Hoechst AG,
623 Frankfurt/M.-Höchst

Diffusionsanomalien und Relaxation bei hochmolekularen Systemen mit Mischungslücke

Von J. Fuhrmann (Vortr.) und G. Rehage^[*]

Der Diffusionskoeffizient und seine Konzentrationsabhängigkeit können bei bekanntem Konzentrationsprofil nach der Methode von Boltzmann und Matano berechnet werden. Die von uns an glasig erstarrnden Systemen mit Mischungslücke interferometrisch gemessenen Konzentrationsprofile zeigen einen charakteristischen Verlauf, dessen Auswertung Diffusionskoeffizienten liefert, die in komplizierter Weise von der Zeit abhängen. Die Zeitabhängigkeit ist in diesen Systemen auf einen zweiten irreversiblen Prozeß zurückzuführen, der durch die Diffusion ausgelöst wird. Beide Prozesse überlappen sich zur anomalen Diffusion.

An einem Beispiel wird gezeigt, daß die interferometrisch gemessenen Diffusionsanomalien zur Analyse des zweiten, durch Diffusion ausgelösten Prozesses angewendet werden können. Es werden hierfür speziell die in der Mischphase zwischen glasigem Polystyrol und reinem Cyclohexan auftretenden Diffusionsanomalien an Hand der gemessenen Konzentrationsprofile diskutiert. Im Falle dieser Diffusionsanomalie eignet sich die Analyse der durch Diffusion ausgelösten Relaxation vom Glaszustand in den Zustand des inneren thermodynamischen Gleichgewichts zur Charakterisierung des gehemmten Nichtgleichgewichtszustands des glasigen Polymerats. Für die Versuche wurden biaxial gereckte Polystyrolproben mit verschiedener molekulärer Orientierung verwendet.

[*] Dr. J. Fuhrmann und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2 A

Synthese organischer Polymergele möglichst einheitlicher Maschenweite

Von G. Greber (Vortr.) und P. Häußmann^[*]

Im Zusammenhang mit der Fraktionierung von Polymeren durch Gelchromatographie interessierten uns bisher nicht bekannte organische Polymergele mit möglichst einheitlicher, jedoch in weiten Grenzen variiertbarer Maschenweite. Ein