

Makromolekulares Kolloquium

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

Aus den Vorträgen:

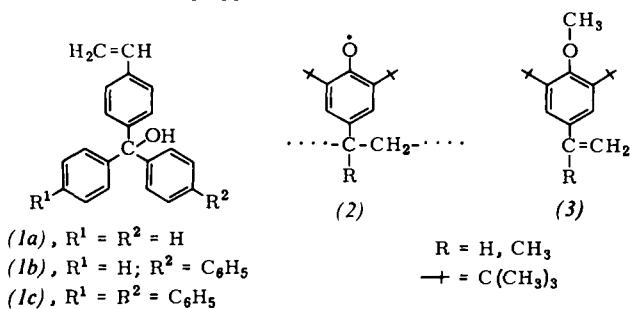
Neuere Untersuchungen zur Darstellung von stabilen Polyradikalen

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 $\bar{M}_w \approx 10^5$ im isorefraktiven Polymer/Lösungsmittelsystem Polymethylmethacrylat(PMMA)/Benzol^[1] ergaben, daß der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 des PS stark vom mittleren viskosimetrischen Molekulargewicht \bar{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.