

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  $\Theta$ -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<sup>[1]</sup>.

Messungen der Winkelabhängigkeit des Streulichts eines hochmolekularen PS mit  $\bar{M}_w \approx 10^6$  ergaben, daß die  $c_\Theta$ -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  $\Theta$ -Punkt um  $\approx 50\%$  über den in binären Lösungen gefundenen  $r_\Theta$ -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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*]</sup>

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

denkbarer Weg zur Herstellung von Gelsystemen dieser Art geht von „lebenden“ Polystyrol- (PST) oder Poly- $\alpha$ -methylstyrolmolekülen (PMST) mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung aus. Zu ihrer Vernetzung über die Kettenenden bietet sich der direkte Abbruch mit reaktiven tri- oder mehrfunktionellen Halogenverbindungen an (z.B. SiCl<sub>4</sub>). Dieses Einstufenverfahren kann auch in zwei Schritten durchgeführt werden. Hierzu muß man aus „lebenden“ Polymeren zunächst Makromoleküle mit je zwei di- oder mehrfunktionellen Endgruppen synthetisieren, die im zweiten Schritt miteinander vernetzen. In beiden Fällen wird die Maschenweite der entstehenden Gele durch das Molekulargewicht der eingesetzten „lebenden“ Polymermoleküle bestimmt.

Beim direkten Abbruch von „lebendem“ PST und PMST mit äquimolaren Mengen SiCl<sub>4</sub> bei ~60 °C tritt überraschenderweise keine merkliche Vernetzung, sondern nur eine lineare Wachstumsreaktion ein. Demnach werden die eingebauten Cl-Si-Cl-Gruppen durch die benachbarten Makromolekülreste so stark sterisch gehindert, daß sie mit weiteren natriumorganischen Endgruppen nicht reagieren können. Erst wenn man die Reaktionstemperatur auf +20 °C steigert, vernetzt „lebendes“ PST zu etwa 50 %. Eine analoge Umsetzung von „lebendem“ PMST gelingt infolge der niedrigen Ceiling-Temperatur dieses Systems nicht. Andererseits sind gerade aufgrund dieser niedrigen Ceiling-Temperatur PMST-Moleküle mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung präparativ sehr viel einfacher zugänglich als entsprechende PST-Moleküle.

Auf der Suche nach Vernetzungsreaktionen, die mit PMST-Molekülen auch bei tiefen Temperaturen ablaufen, setzten wir zunächst „lebendes“ PMST mit einem Überschuß *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan um. Gibt man zu einer Lösung der so erhaltenen PMST - Moleküle mit je zwei *p*-CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Endgruppen in Tetrahydrofuran bei -70 °C Naphthalin-natrium, dann erfolgt annähernd quantitative Vernetzung über die *p*-Vinylphenyl-Si-Endgruppen. Diese zweistufige Vernetzung läßt sich auf ein präparativ einfacheres Einstufenverfahren übertragen. Hierzu bricht man „lebendes“ PMST mit einem geringen Unterschluß an *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan ab, wobei direkt vernetzte Gele entstehen.

[\*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. P. Haußmann  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

### Die Trennleistung bei der Gelchromatographie

Von W. Heitz<sup>[\*]</sup>

Die Trennleistung beschreibt die Verbreiterung einer chromatographischen Zone beim Durchwandern der Säule. Um den Einfluß experimenteller Faktoren auf die Trennleistung zu untersuchen, wurden Polystyrolgele und Polyvinylacetat-gele mit Vernetzergehalten zwischen 1 und 30 Mol-% durch Perlpolymerisation hergestellt. Für die Versuche wurden scharfe Perlgrößenfraktionen mit mittleren Partikeldurchmessern von 0,015–1 mm benutzt. Als Testsubstanzen dienten methylsubstituierte *p*-Oligophenylene.

Unter Verwendung reduzierter Größen (reduzierte Bodenhöhe  $h = H/d_p$ , reduzierte Geschwindigkeit  $v = vdp/D$ ;  $H$  = theoretische Bodenhöhe,  $d_p$  = Partikeldurchmesser des Gels,  $v$  = lineare Elutionsgeschwindigkeit der mobilen Phase,  $D$  = Diffusionskoeffizient der gelösten Substanz) läßt sich die experimentell bestimmte Trennleistung nach *Giddings* darstellen:

$$h = b/v + c_s v + \sum_i \frac{1}{1/a_i + 1/c_{mi}v}$$

Der  $b$ -Term wird durch die Diffusionsverbreiterung der Zone verursacht; sein Einfluß wird mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit kleiner. Bei den üblichen gelchromatographischen Trennungen ist dieser Term zu vernachlässigen.

Der  $c_s$ -Term wird durch den Gleichgewichtsmangel in der stationären Phase bedingt. Bestimmend für den Stofftrans-

port in der stationären Phase ist der Permeationskoeffizient.  $c_s$  ist deshalb eine substanzabhängige Größe, wenn sich der Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase und der Permeationskoeffizient im Gel merklich unterscheiden. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen läßt sich die reduzierte Trennleistung bei schwach vernetzten und bei makroporösen Gelen für die hier untersuchten Verbindungen durch einen einzigen Kurvenzug beschreiben ( $c_s = 0,1$ ). Diese Kurve ist unabhängig von der Partikelgröße des Gels. Bei Gelen, deren Porengröße durch den Vernetzgehalt bestimmt wird, finden wir eine mit wachsender Vernetzungsdichte zunehmende Substanzabhängigkeit. Diese substanzabhängigen Kurven sind ebenfalls unabhängig von der Partikelgröße des Gels. Für Substanzen, die nicht in das Gel eindringen können, finden wir experimentell  $c_s = 0$ , d.h.  $h$  ist unabhängig von  $v$ . Der Summenterm beschreibt die Regelmäßigkeit der Packung ( $a_i$ ) und die Nichtgleichgewichtszustände in der mobilen Phase ( $c_{mi}$ ). Jede Unregelmäßigkeit der Packung erzeugt einen Gleichgewichtsmangel. Wegen der Koppelung beider Größen liefert der Summenterm einen Beitrag, der für kleine reduzierte Geschwindigkeiten verschwindet und für größere Geschwindigkeit in einen konstanten Betrag der Größe  $a$  übergeht. Dieses Verhalten wird experimentell bestätigt. Die Art der Packung hat einen großen Einfluß auf die Größe des Summenterms.

Bei extrem großen Strömungsgeschwindigkeiten ist das Elutionsvolumen nicht konstant und wird mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit kleiner, bis es schließlich gleich dem Außenvolumen  $v_0$  ist. In diesem Falle ist der Austauschprozeß kinetisch kontrolliert, und die Kurven sind stark unsymmetrisch.

[\*] Dr. W. Heitz  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

### Über die Bildung von geordneten Strukturen aus Polysaccharidlösungen

Von H. Bittiger, E. Husemann (Vortr.) und  
B. Pfannemüller<sup>[\*]</sup>

Um dem Verständnis der Bildung von geordneten Strukturen in pflanzlichen und tierischen Organismen näherzukommen, wurde der Einfluß der Bedingungen bei der Kristallisation von Makromolekülen aus verdünnter Lösung auf die Art der molekularen und übermolekularen Strukturen untersucht.

Am Beispiel von Cellulose- und Amylosederivaten wird gezeigt, daß durch Änderung der Konzentration die gefalteten Einzelmoleküle in gestreckte Fibrillen übergehen können und daß je nach Lösungsmittel globuläre Teilchen, gefaltete Einzelmoleküle und Einkristalle entstehen können. Am Beispiel von Amyloselösungen wird der Einfluß der Komplexbildner demonstriert. Mit Alkoholen bilden sich Einkristalle verschiedener Morphologie, mit Jod dagegen Fibrillen, deren Länge proportional dem Polymerisationsgrad ansteigt, während der Durchmesser konstant bleibt. Die Struktur dieser Amylose-Jodfibrillen wird im Zusammenhang mit derjenigen der natürlichen Cellulosefibrillen diskutiert.

[\*] Dr. H. Bittiger, Prof. Dr. E. Husemann und  
Dr. B. Pfannemüller  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

### Herstellung und Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Derivate des Azoisobutyrodinitrils

Von H. Kämmerer (Vortr.) und G. Sextro<sup>[\*]</sup>

Die Analyse der Endgruppen makromolekularer Stoffe ist von großer Bedeutung, wenn man die Entstehung oder die Struktur makromolekularer Produkte ermitteln will. So wurde mit Bis(*p*-brom-benzoyl)peroxid (/) bei der Radikal-