

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