

Makromolekulares Kolloquium

Das Makromolekulare Kolloquium, veranstaltet vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg/Br., fand vom 26. bis 28. Februar 1970 in Freiburg statt. Es folgen Referate dort gehaltener Vorträge.

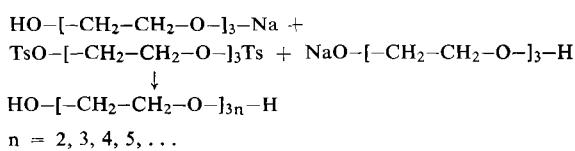
Darstellung molekulareinheitlicher Polyäthylenoxide durch gelchromatographische Trennung diskontinuierlicher polymerhomologer Reihen

Von Bruno Bömer (Vortr.), Walter Heitz und Werner Kern^[*]

Wir konnten molekulareinheitliche Polyäthylenoxide $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$ mit Molekulargewichten bis zu 2000 entsprechend Polymerisationsgraden $n \leq 45$ nach dem Triplikationsverfahren im präparativen Maßstab herstellen.

Dieses Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß sich die beiden Kondensationskomponenten vom gleichen Oligomeren ableiten, so daß man bei der Kondensation ein Gemisch der Glieder einer diskontinuierlichen polymerhomologen Reihe erhält.

Die Polyäthylenoxide werden aus Ditosylaten und Natriumalkanolaten der gleichen Diole bei Zimmertemperatur synthetisiert, z. B.



Die Reinheit des Triäthylenglycols wurde durch Gaschromatographie der Bis(trimethylsilyl)äther nachgewiesen. Aus dem Reaktionsgemisch der ersten Triplikationsstufe konnten die gelchromatographisch einheitlichen Verbindungen Nonäthylenglykol ($n = 9$, Mol.-Gew. = 414) und Pentadekäthylenglykol ($n = 15$, Mol.-Gew. = 678) durch Molekulardestillation gewonnen werden.

Das Nonäthylenglykol wurde als Ausgangsprodukt für die zweite Triplikationsstufe verwendet. Die Trennung der hier entstehenden Polymerhomologen des Nonäthylenglykols gelang durch präparative Gelchromatographie an einem mit 2% Divinylbenzol vernetzten Polystyrolgel, wobei das reine molekulareinheitliche Heptekosa- ($n = 27$, Mol.-Gew. 1207) und Pentatetrakontaäthylenglykol ($n = 45$, Mol.-Gew. 2000) in präparativem Maßstab gewonnen wurden. Bei Verwendung einer Säule von 200×5 cm konnten dabei Probenmengen bis zu 5 g in 50 ml THF eingesetzt und getrennt werden.

Bei der Trennung technischer, durch Polymerisation hergestellter Polyäthylenoxide zeigte es sich, daß das Auflösungsvermögen der verwendeten Trennanordnung bis $n \approx 27$ reicht.

[*] Dr. B. Bömer, Dr. W. Heitz und Prof. Dr. W. Kern
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Zur physikalischen Struktur der Nebenvalenzvernetzung in Urethan-Elastomeren

Von R. Bonart^[*]

Nebenvalenzvernetzte Elastomere sind im allgemeinen Block-Copolymere aus „harten“ und „weichen“ Segmenten, die ineinander weitgehend unlöslich sein müssen. Eine technologisch befriedigende Vernetzung erhält man mit den relativ

schwachen Nebenvalenzwechselwirkungen nämlich nur dann, wenn zu jeder Netzstelle eine Vielzahl von Wechselwirkungen gleichzeitig und kooperativ beiträgt, die „Netzstellen“ also durch räumlich ausgedehnte Vernetzungsbereiche gebildet werden. Nebenvalenzvernetzte Elastomere sind deshalb stets Zwei-Phasen-Systeme aus Hart- und Weichsegmentbereichen. Die weichen Segmente liegen bei der Gebrauchstemperatur als Schmelze vor und verleihen dem Material die Dehnbarkeit, während die harten Segmente glasig erstarrt, kristallin oder parakristallin sind und die Vernetzung bewirken, gleichzeitig aber auch Füllstoffcharakter haben. Dies ist besonders bei der Diskussion der Spannungserweichung zu beachten, die oft fälschlich auf eine prinzipielle Schwäche der Nebenvalenzvernetzung zurückgeführt wird, während sie in Wirklichkeit durch die Füllstoffwirkung der Hartsegmente zustande kommt. Der Versuch, die technologischen Eigenschaften der nebenvalenzvernetzten Elastomeren durch zusätzliche Hauptvalenzvernetzung zu optimieren, bleibt deshalb häufig erfolglos.

Bei den Urethan-Elastomeren werden im allgemeinen Polyäther oder Polyester mit einer mittleren Kettenlänge von ca. 150 bis 200 Å als Weichsegment eingesetzt. Die harten Segmente kommen dagegen durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diaminen oder Diolen als Kettenverlängerern zustande. Sie enthalten Urethan- bzw. Harnstoffgruppierungen und sind so zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigt. Informationen über die Phasentrennung der harten und weichen Segmente erhält man durch Röntgenkleinwinkelstreuung, während sich die gegenseitige räumliche Anordnung der harten Segmente innerhalb der Vernetzungsbereiche durch spezielle Weitwinkelreflexe bemerkbar macht. Danach sind die segregierten harten Segmente im allgemeinen im konventionellen Sinne zwar nicht kristallisiert, bilden aber im Hosemannschen Sinne Parakristalle, deren statistisches Bauprinzip (von Hosemann als Koordinationsstatistik bezeichnet) phänomenologisch vom Kettenverlängerer oder molekulär-anschaulich von den sterischen Bedingungen für die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen nebeneinanderliegenden harten Segmenten abhängt. Auch bei gegebenenfalls konstanter Konzentration an Urethan- oder Harnstoffgruppierungen sind die Bedingungen für die Bildung von Wasserstoffbrücken in Abhängigkeit vom sterischen Bau des Kettenverlängerers teils günstig, teils weniger günstig. Dies führt zu einer unterschiedlichen Stabilität der Vernetzungsbereiche sowie zu einer unterschiedlichen Löslichkeit oder Phasentrennung der harten und weichen Segmente und damit zu einer unterschiedlichen Zahl an Vernetzungsbereichen trotz gegebenenfalls konstantem Verhältnis der Komponenten. Beides macht sich beim mechanischen Verhalten und beim Erweichen durch Wärme bemerkbar.

[*] Dr. R. Bonart
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

Zur Oligomerenbildung bei der thermischen Styrolpolymerisation

Von K. Kirchner und K. Buchholz (Vortr.)^[*]

Bei der thermischen Styrolpolymerisation entstehen geringe Mengen an Oligomeren als unerwünschte Nebenprodukte^[1, 2]. In reinem Styrol werden bei 137 °C und 10% Gesamtumsatz 0.023% Dimere und 0.082% Trimere gebildet. Dabei handelt es sich überwiegend um cyclische Verbindungen ohne olefinische Doppelbindungen. Die kinetischen Messungen zeigten, daß im wesentlichen zwei unabhängige Re-

aktionen ablaufen: Einmal entstehen in einer Cycloaddition mit dem Floryschen Diradikal als Zwischenprodukt *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclobutan, zum anderen bilden zwei Styrolmoleküle das von Mayo formulierte instabile Diels-Alder-Addukt, das drei Folgereaktionen eingehen kann: 1. Durch Anlagerung eines weiteren Styrolmoleküls entstehen Trimere. Diese Reaktion überwiegt bei hohen Monomerkonzentrationen. 2. Durch Wanderung eines H-Atoms stabilisiert sich das Addukt zum 1-Phenyltetralin. 3. Ein H-Atom wird auf ein drittes Styrolmolekül übertragen, so daß zwei Monoradikale entstehen. Diese Reaktion findet in relativ geringem Ausmaß statt^[5].

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen zur Oligomerenbildung stehen im Einklang mit den Untersuchungen zur thermischen Polymerisation^[3]. Die Überlegungen von Brown^[4] werden diskutiert.

[*] Dr. K. Kirchner und Dipl.-Chem. K. Buchholz
Dechema-Institut
6 Frankfurt/M. 97, Postfach 970146

- [1] F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 90, 1289 (1968).
- [2] D. J. Stein u. H. Mosthof, Angew. makromolekulare Chem. 2, 39 (1968).
- [3] K. Kirchner, Makromolekulare Chem. 128, 150 (1969).
- [4] W. G. Brown, Makromolekulare Chem. 128, 130 (1969).
- [5] K. Kirchner u. K. Buchholz, Angew. makromolekulare Chem., im Druck.

Lichtstreuung an verzweigten Systemen

Von Walter Burchard (Vortr.), Kanji Kajiwara und Beate Pfannemüller [*]

Die Deutung der Lösungseigenschaften verzweigter Makromoleküle stößt aus zwei Gründen auf Schwierigkeiten. Aufgrund der Bildungsbedingungen entstehen Produkte

- a) mit außerordentlich breiten Molekulargewichtsverteilungen (M_w/M_n ca. 200 bis 1000) und
- b) mit einer Vielzahl von Isomeren.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man sich in letzter Zeit mit der Chemie und der Theorie der einheitlichen und definiert verzweigten Makromoleküle — Stern- und Kammpolymeren — beschäftigt. Nach Good^[1] sowie Gordon^[2] lassen sich aber auch die Eigenschaften statistisch verzweigter Ketten mit „Erzeugenden Funktionen“ vorausberechnen. Derartige Funktionen erzeugen von selbst die erforderlichen breiten Molekulargewichtsverteilungen mit den dazugehörigen Isomerenverteilungen. Zur Aufstellung der Funktionen müssen lediglich die Wahrscheinlichkeiten bekannt sein, mit denen die reaktionsfähigen Gruppen einer polyfunktionellen Grundeinheit reagiert haben. Gordon konnte damit verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichts und des mittleren quadratischen Trägheitsradius berechnen.

Nach Verallgemeinerung der Erzeugenden Funktionen gelang es, einen Ausdruck abzuleiten, der neben den bereits bekannten Mittelwerten auch die Berechnung der Streufunktionen für Licht- und Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt, wobei die Kettensteifheit berücksichtigt werden kann^[3].

Es werden vier Beispiele diskutiert:

1. Die polyfunktionelle Homo-Polykondensation.
2. Die Cokondensation von trifunktionellen mit bifunktionalen Monomereinheiten vom Typ A— und A—A (Stockmayer-Modell).
3. Die Kondensation von trifunktionellen Monomereinheiten vom Typ A— wobei A mit B und C reagieren kann, nicht aber B mit C oder gleichartige Gruppen miteinander (French-Erlander-Modell).
4. Die Cokondensation von A— mit A—B, wobei wieder

A mit B und C reagieren kann und alle anderen Möglichkeiten ausgeschlossen sind.

Die Beispiele 1 und 2 ergeben in der Zimm-Auftragung Geraden und deuten auf die gleiche Winkelabhängigkeit wie bei linearen Ketten. Bei Typ 3 erhält man jedoch stark aufwärts gekrümmte Kurven, während Typ 4 je nach Reaktionsbedingungen alle Zwischenformen zwischen dem Stockmayer- und dem French-Erlander-Modell zeigen kann.

Die Modelle 2 bis 4 werden auf Streulichtmessungen an Amylopektintricarbanilat angewendet. Die Ergebnisse lassen sich am besten durch Modell 4 beschreiben.

[*] Doz. Dr. W. Burchard, Dr. K. Kajiwara und Dr. B. Pfannemüller
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] I. J. Good, Proc. Cambridge philos. Soc. 45, 360 (1949).

[2] M. Gordon, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 268, 240 (1962).

[3] K. Kajiwara, W. Burchard u. M. Gordon, British Polymer J. 2, 110 (1970).

Segmentbeweglichkeit in Polyäthylenterephthalat nach NMR-Messungen

Von Uwe Eichhoff (Vortr.) und Hans Gerhard Zachmann [*]

Das Auftauen der Segmentbeweglichkeit äußert sich im NMR-Spektrum partiell kristalliner Hochpolymerer in einem verstärkten Abfall der Linienbreite und des zweiten Moments im Temperaturbereich des Glasübergangs sowie im Auftreten einer schmalen Komponente.

Bei Polyäthylenterephthalat findet man unabhängig von der thermischen Vor- und Nachbehandlung ein Maximum der Übergangstemperatur bei Kristallisationstemperaturen von 200–220 °C. Es läßt sich aufgrund von Röntgenmessungen zeigen, daß bei diesen Temperaturen eine große Anzahl besonders kleiner Kristallite entsteht. Die in den kleinen Kristalliten vorliegenden Verspannungen sind für das Maximum der Übergangstemperatur verantwortlich.

Es wird ein Trennverfahren für die Komponenten des Spektrums angegeben, das die Bestimmung des richtigen Absolutwertes des beweglichen Anteils, frei von experimentellen Einflüssen, gestattet. Durch Subtraktion des beweglichen Anteils von dem durch Dichtemessungen bestimmten nichtkristallinen Anteil ergibt sich der unbewegliche nichtkristalline Anteil. Er hat bei Kristallisationstemperaturen von 200 bis 220 °C ein Maximum. In Übereinstimmung mit der Deutung des Maximums der Übergangstemperatur muß man annehmen, daß bei diesen Temperaturen durch die Kristallisation Verspannungen entstehen, die ein Auftauen der Segmentbeweglichkeit in diesen Bereichen auch bei hohen Temperaturen verhindern. Werden die Proben nach der Kristallisation in deuteriertem Aceton gequollen, so verschwindet dieses Maximum.

Durch Berechnung der Linienform der Spektren und Vergleich mit den Messungen läßt sich zeigen, daß bis zum Beginn des Glasübergangs bereits alle CH_2 -Gruppen behindert rotieren. Oberhalb des Glasübergangs beginnt zunächst eine Rotation der Benzolringe in den nichtkristallinen Bereichen, die bei weiterer Erhöhung der Temperatur in eine mikrobrownssche Bewegung der Kettensegmente übergeht.

[*] Dr. U. Eichhoff und Dr. H. G. Zachmann
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jacob-Welder-Weg 15

Untersuchungen zur Sequenzlängenverteilung von Copolymerisaten aus α -Methylstyrol und Butadien

Von K. F. Elgert (Vortr.), E. Seiler und Horst Friebolin [*]

Die Butyllithium-initiierte Copolymerisation von α -Methylstyrol (A) und Butadien (B) in THF bei –75 °C wird durch die Copolymerisationsparameter $r_A = 0.017$ und $r_B = 2.8$ beschrieben. Die Sequenzlängenverteilung wurde durch 220-