

## 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.

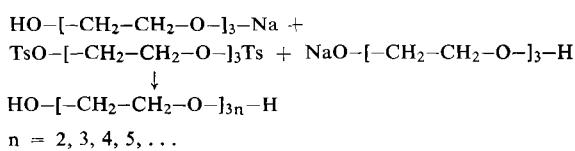
### Darstellung molekulareinheitlicher Polyäthylenoxide durch gelchromatographische Trennung diskontinuierlicher polymerhomologer Reihen

Von Bruno Bömer (Vortr.), Walter Heitz und Werner Kern<sup>[\*]</sup>

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  $200 \times 5$  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<sup>[\*]</sup>

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.)<sup>[\*]</sup>

Bei der thermischen Styrolpolymerisation entstehen geringe Mengen an Oligomeren als unerwünschte Nebenprodukte<sup>[1, 2]</sup>. 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-