

Die optisch aktiven Poly- β -amide schmelzen höher und sind schwerer löslich als die entsprechenden optisch inaktiven Polymeren. Am eingehendsten wurden die optisch aktiven Poly- β -aminobuttersäuren untersucht, die sich zu Fäden und Folien verarbeiten lassen. Die textilen Eigenschaften unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Poly(\pm)- β -aminobuttersäure.

[*] Dr. E. Schmidt
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main)-Höchst

Bestimmung und Vergleich der Zahl aktiver Zentren bei der Polymerisation von Äthylen, Propylen und 1-Buten mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

Von Karl A. Jung und Hans W. Schnecko (Vortr.)[*]

Die Reaktionskonstanten für die Polymerisation der drei angegebenen Monomeren können aus der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit, den viskosimetrischen Molekulargewichten und dem vollständigen Kettenabbruch nach bestimmten Zeiten ermittelt werden. Für die Messung des letzten Vorgangs ist die ^3H -Methode wesentlich besser geeignet als etwa die Umsetzung mit Jod, das zwar sowohl durch Mikrotitration als auch durch Aktivierungsanalyse quantitativ bestimmbar ist, aber die Kette unvollständiger abbricht.

Infolge der starken Übertragungsreaktion zu Anfang der Polymerisation ist es notwendig, die Zahl aktiver Zentren auf den Polymerisationsbeginn zu extrapolieren. Dabei ergeben sich für die drei Monomeren ähnliche Zahlenwerte: $C^* = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mmol/mmol TiCl_3 für Äthylen, $5.3 \cdot 10^{-3}$ für Propylen und $3.5 \cdot 10^{-3}$ für 1-Buten.

Trotzdem verhalten sich diese Monomeren während der Polymerisation sehr verschieden, was in unterschiedlichen Geschwindigkeits- und Molekulargewichtskurven sowie in den Werten für die Polymerisations- und Übertragungs-geschwindigkeit und für die Lebensdauer wachsender Ketten zum Ausdruck kommt. Man kann annehmen, daß die Unterschiede auf verschiedene Strukturen aktiver Zentren für die einzelnen Monomeren zurückzuführen sind.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Schnecko
Dunlop AG, Forschungslaboratorium
645 Hanau, Postfach 129
Dipl.-Chem. K. A. Jung
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Problematik der kinetischen Auswertung des thermogravimetrischen Abbaus von Polymeren

Von Ion Adam Schneider[*]

Im letzten Jahrzehnt wurden thermogravimetrische Messungen der Stabilität von Polymeren häufig kinetisch ausgewertet. Von absoluten Methoden kann dabei aber kaum die Rede sein, da die gefundenen kinetischen Parameter sowohl vom Umsatz als auch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen. Diese Besonderheiten sind auch darauf zurückzuführen, daß für komplizierte Abbaureaktionen bei zunehmender Temperatur kritiklos Erfahrungen vom isothermen Abbau übernommen wurden. Die thermischen Abbaureaktionen verlaufen heterogen und dürften somit auch von Transporterscheinungen abhängig sein. Außerdem ist noch zu beachten, daß der Abbau von Polymeren keine einfache Reaktion ist.

Selbst wenn z. B. das Polymere nach einem einfachen Kettenmechanismus abgebaut wird, der mindestens die drei Phasen Start, Depolymerisation und Abbruch umfaßt, so kann kaum angenommen werden, daß sich bei der ständig steigenden Temperatur quasistationäre Zustände bilden, da die Geschwindigkeit der Startreaktion und somit die Konzentration der Kettenträger nach der Arrheniusschen Gleichung exponentiell ansteigt, bis sich der Einfluß der abnehmenden Konzentration des Polymeren bemerkbar macht.

Es kann somit leicht bewiesen werden, daß unter thermisch dynamischen Bedingungen die Aktivierungsenergie von

Kettenreaktionen mit dem Umsatz abnehmen muß. Nach der Flynn-Wallschen Gleichung

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} = -(0.457/R)E_a$$

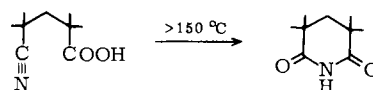
worin β die konstante Aufheizgeschwindigkeit bedeutet, ergibt sich indirekt ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Aktivierungsenergie. Somit ist nach unserer Meinung die Thermogravimetrie eine relative Methode.

[*] Prof. Dr. I. A. Schneider
Universitatea "Al. I. Cuza",
Facultatea de Chimie
Iassy (Rumänien)

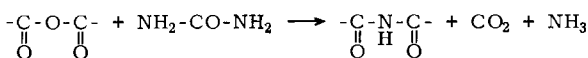
Polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren

Von G. Schröder (Vortr.), W. Gänzler, P. Huch und W. Metzger[*]

Erhitzt man Copolymerisate aus (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylsäure, so reagieren ab ca. 150°C benachbarte Nitril- und Säuregruppen zu Glutarimideinheiten.



In der niedermolekularen Chemie sind derartige Reaktionen seit 1868 durch Arbeiten von Gautier bekannt. In der makromolekularen Chemie gestatten sie auf einfache Weise, Polymere mit cyclischen Di(meth)acrylimideinheiten darzustellen. Die Menge der gebildeten Imidgruppen hängt von der Zusammensetzung der Ausgangscopolymeren, deren Sequenzlängenverteilung sowie der Erhitzungstemperatur und -zeit ab. Treten längere Nitrilsequenzen auf, so beobachtet man mehr oder weniger starke Verfärbungen durch die bekannte Polymerisation der Nitrilgruppe. Aus benachbarten Säuregruppen können durch Wasserabspaltung Glutarsäureanhydrideinheiten entstehen. Diese lassen sich mit Harnstoff nach folgender Gleichung umsetzen:



Beim Erhitzen von geeigneten harnstoffhaltigen (Meth)acrylnitril/(Meth)acrylsäurecopolymerisaten, die durch Polymerisation in Substanz dargestellt werden können, erhält man daher imidhaltige Schaumstoffe, deren Poren mit CO_2 gefüllt sind. In Abwesenheit von Harnstoff und anderen Treibmitteln bilden sich gelbliche, klare Kunststoffe. Alle (meth)acrylimidhaltigen Polymerisate zeichnen sich durch hohe Erweichungstemperaturen, hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegen die meisten organischen Lösungsmittel aus.

[*] Dr. G. Schröder, Dr. W. Gänzler, Dr. P. Huch und Dr. W. Metzger
Röhm und Haas GmbH
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Poly-dioxyarylen-diphenylsilane

Von Klaus-Dieter Steffen[*]

Die Darstellung hochmolekularer, thermoplastischer Poly-dioxyarylen-diorganosilane (auch Poly-organokieselsäureester genannt) gelingt durch Polykondensation von Dianilino-diorganosilanen mit Diphenolen^[1].

Nach einem weiteren, aus der niedermolekularen Chemie bekannten Verfahren lassen sich hochmolekulare Poly-dioxyarylen-diphenylsilane aus Diphenylsilan und Diphenolen unter Abspaltung von Wasserstoff herstellen.

