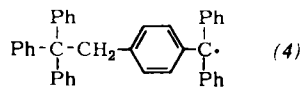


Die aus 4-Alkyltriphenylmethylhalogeniden (1) und Pyridin erhaltenen Polymeren besitzen die Struktur von Polydiarylxylylenen (3). Der Reaktionsmechanismus wurde am Beispiel des 1,4- α,α -Diphenylchinodimethans (2), $R = H$, $Ar = Ar' = \text{Phenyl}$, mit Hilfe der ESR-Spektroskopie geklärt. Die Polymerisation wird durch 4-Methyltriphenylmethyl als Startradikal ausgelöst. Die ESR-Spektren ändern sich bei fortschreitender Polymerisation, bis nur noch Makroradikale vorliegen, deren Struktur mit der des Modellradikals (4) vergleichbar ist.



Auch bei den übrigen Chinodimethanen konnten 4-Alkyltriphenylmethyl als Initiatorradikale nachgewiesen werden.

Die Auftrennung der Polymerisate gelingt gelchromatographisch an Polyvinylacetatgelen (Merckogel). Die radikalisch erhaltenen Polyxylylene sind relativ niedermolekular.

Nachweis von Pfpfung und Vernetzung der Elastomerphase in Zweiphasensystemen

Von Lothar Bohn^[*]

Durch Einlagerung einer weichen Phase in feiner Verteilung lassen sich bekanntlich die Zähigkeitseigenschaften von an sich spröden, harten Werkstoffen gezielt verbessern. Als wesentliche Voraussetzung für den Effekt der kautschukartigen Weichphase wird unter anderem stets verlangt, daß die beiden nicht mischbaren Polymerphasen an der Kontaktfläche fest verbunden sein müssen; z. T. wird zusätzlich eine bestimmte Vernetzung in der Kautschukphase für wichtig gehalten. Die Adhäsion zwischen den Phasen versucht man z. B. durch Pfpkopolymerisation zu erzielen, indem man Polymerketten, die der harten Grundkomponente entsprechen, auf einen vorgefertigten Kautschuklatex aufpfropft.

Die bisher übliche Methode zur Kontrolle des Pfpungs- und Vernetzungszustandes in einem solchen Werkstoff besteht darin, daß man ihn zerlegt, indem man ihn in Lösung zu bringen versucht, und dann den unlöslichen Anteil, dessen Quellverhalten und Zusammensetzung ermittelt.

Es soll nun gezeigt werden, daß auch am originalen Werkstoff im Festzustand Informationen über Pfpung und Vernetzung gewonnen werden können. Die unterschiedliche Schrumpfung in Glas- und Kautschukphase beim Abkühlen aus der Schmelze kann zu einer „thermischen Spannung“ führen, die sich auf die Glasumwandlung der Elastomerphase auswirkt. Dies wird am Beispiel von kautschukmodifizierten Styrol/Acrylnitril-Copolymeren („ABS“) diskutiert. Dabei wird auch auf die Bedeutung der „thermischen Spannung“ für den Bruchmechanismus, insbesondere für die Auslösung des „crazing“, eingegangen.

[*] Dr. L. Bohn
Farbwerke Hoechst AG., G 832
6230 Frankfurt/Main 80

Über die Reaktionsfähigkeit anhängender Vinylgruppen in vernetzten Divinylbenzol-Polymeren und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren

Von Dietmar Kühnle (Vortr.) und Werner Funke^[*]

Es wurde die Reaktionsfähigkeit nicht umgesetzter, am Netzwerk festgelegter („anhängender“) Vinylgruppen in vernetz-

[*] Dr. D. Kühnle und Prof. Dr. W. Funke
II. Institut für Technische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Wiederholdstraße 10

ten Polymerpartikeln untersucht, die durch radikalische Polymerisation von technischem Divinylbenzol, *p*-Divinylbenzol und Styrol/Divinylbenzol-Gemischen hergestellt worden waren. Als Reagentien dienten Hg(II)-acetat in Methanol und *n*-Butyllithium in Benzol.

Die Anlagerung von Hg(II)-acetat und *n*-Butyllithium an die Vinylgruppen der Polymerpartikeln wurde durch IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Zahl der umgesetzten Doppelbindungen bei der Reaktion mit Hg(II)-acetat bestimmten wir durch Titration der entstandenen Essigsäure. Bei den Versuchen mit *n*-Butyllithium wurde ¹⁴C-markiertes *n*-Butyllithium verwendet und aus der Radioaktivität der Polymersubstanz der Reaktionsumsatz berechnet.

Im Gegensatz zu Styrol, mit dem Hg(II)-acetat und *n*-Butyllithium in homogener Phase reagieren, sind die Reaktionen mit den Vinylgruppen der vernetzten Polymerpartikeln heterogen. Daher verläuft die Addition beider Agentien an die Polymerpartikeln sehr viel langsamer als bei Styrol.

Der Reaktionsumsatz erreicht bei genügend langer Reaktionszeit einen Endwert. Dieser Wert entspricht bei Hg(II)-acetat oft einem quantitativen Umsatz, während die Reaktion mit *n*-Butyllithium fast immer bei wesentlich niedrigeren Umsätzen stehenbleibt. Die untersuchten Substanzen unterscheiden sich charakteristisch in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit und im Reaktionsumsatz. Diese Unterschiede können durch unterschiedliche Zugänglichkeit der im Netzwerk eingeschlossenen Vinylgruppen gedeutet werden. Der Einfluß der Reaktionspartner, des Reaktionsmediums und der Partikelstruktur auf den Reaktionsverlauf werden diskutiert.

Diolefinpolyreaktion in homogener Phase

Von Jürgen Hinz, Wolfgang Gebert und Hansjörg Sinn (Vortr.)^[*]

Bei der Reaktion von Butyllithium mit Isopren in Diäthyläther entstehen Methyl-octenyllithiumverbindungen, die bei der Zersetzung mit Wasser 36% 2-Methyl-1-octen, 63% *trans*-3-Methyl-2-octen (1,4-*cis*-Addition) und 1% *cis*-3-Methyl-2-octen ergeben.

Nach Entfernung des Diäthyläthers vom Methyl-octenyllithium durch Abkondensation nach wiederholter Zugabe von *n*-Heptan werden die Kohlenwasserstoffe im Verhältnis 26:73:1 gefunden, während nach erneuter Zugabe von Diäthyläther wieder das Verhältnis 36:63:1 auftritt.

Die Methyl-octenyllithiumverbindungen lagern sich also Lösungsmittelabhängig reversibel um; auch in Diäthyläther findet in erheblichem Umfang 1,4-*cis*-Addition von Isopren an Butyllithium statt.

Während bei -10°C für die Polyreaktion des Isoprens mit Butyllithium als Initiator die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_a = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_w = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

gefunden werden, betragen die entsprechenden Werte für die Polyreaktionen des Butadiens

$$k_a = 4.5 \cdot 10^{-1} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_w = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Das kinetisch erfaßbare Assoziationsverhalten von Polyisoprenyllithium wird durch

$$K_3 = 1.86 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \text{ und } K^6 = 2.80 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^5/\text{l}^5$$

beschrieben, während die Werte beim Polybutadienyllithium

$$K_3 = 2.98 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \text{ und } K_6 = 2.76 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^5/\text{l}^5$$

betragen.

Die Vermutung, daß primär immer 1,4-*cis*-Verknüpfung erfolgt, deren Produkt dann unter der Wirkung des Initiators iso-

[*] Dr. J. Hinz, Dipl.-Chem. W. Gebert und Prof. Dr. H. Sinn
Institut für Angewandte Chemie der Universität
2 Hamburg, Papendamm 8