

gegeben ( $f$  = Normierungskonstante).  $C(V)$  ist die Konzentration des Polymeren im Eluat. Nach Gl. (3) kann man bei vorgegebener Verteilung  $H(P)$ , wenn  $V_c^0$ ,  $\sigma$  und  $\epsilon$  gegeben sind, die Varianz  $\sigma_v$  der Elutionskurve  $C(V)$  berechnen und diesen Wert mit der Varianz der für ein Produkt mit gleichem mittlerem Polymerisationsgrad experimentell bestimmten Elutionskurve vergleichen. Aus diesem Vergleich ergibt sich schließlich die Uneinheitlichkeit des Polymergemisches.

Messungen an anionischen Testpräparaten ergaben, daß die aus  $\sigma_v$  berechneten Uneinheitlichkeiten innerhalb der Fehlergrenzen mit den gelchromatographisch sowie – in einigen Fällen – durch Baker-Williams-Fraktionierung ermittelten Werten übereinstimmen.

## Das Assoziationsverhalten ataktischer und stereospezifischer Polymethylmethacrylate

Von Werner Borchard (Vortr.), Manfred Pyrlik und Günther Rehage<sup>[\*]</sup>

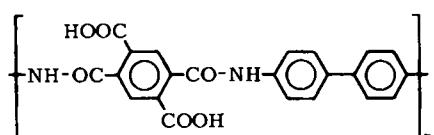
Die Stereokomplexbildung, die man bei Mischungen stereospezifischer Polymethylmethacrylate (PMMA) in einigen Lösungsmitteln beobachtet, wurde in einem größeren Temperaturbereich mit den Methoden der Viskositätsmetrie und Kernresonanzspektroskopie untersucht. Mit Hilfe von Viskositäts- und Quellenmessungen wird gezeigt, daß die Assoziation verschiedener sterischer Bereiche auch im ataktischen und vernetzten PMMA auftritt. Aus dem Temperaturverlauf der reduzierten spezifischen Viskosität und einiger Quellungskurven kann man entnehmen, daß sich die Stereokomplexe unterschiedlicher Größe im gleichen Temperaturbereich bilden. Bei verdünnten Lösungen, die aus Mischungen von isotaktischem und syndiotaktischem PMMA und Toluol hergestellt werden, beobachtet man ein Verhalten, das mit einer vornehmlich zwischen Knäueln stattfindenden Assoziation gedeutet werden kann. Die beobachteten Anomalien bei sehr verdünnten Lösungen aus ataktischem PMMA können mit einer innerhalb eines Knäuels auftretenden Assoziation erklärt werden. Im Chloroform zeigen alle Lösungen und Gele kein außergewöhnliches Verhalten.

[\*] Dr. W. Borchard, Dipl.-Chem. M. Pyrlik und Prof. Dr. G. Rehage  
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A

## Über den Einfluß von Triäthylamin auf die Viskosität von Polyamidcarbonsäuren aus Pyromellitsäuredianhydrid und Benzidin in Dimethylacetamid

Von A. Horvath (Vortr.) und Bruno Vollmert<sup>[\*]</sup>

Aromatische Polyamidcarbonsäuren (PACS) sind strukturell durch ihre relativ unbeweglichen aromatischen Struktureinheiten interessant, von denen man einen kettenversteifenden Einfluß erwarten kann. Dieser Effekt tritt besonders deutlich hervor, wenn man zur Synthese Benzidin als Diaminkomponente verwendet:



Bei Zusatz von Triäthylamin (TÄA) zu den verdünnten Lösungen der PACS in Dimethylacetamid (DMA) steigt die reduzierte spezifische Viskosität  $\eta_{sp}/c$  je nach Molekulargewicht, PACS-Konzentration und zugesetzter TÄA-Menge bis auf das rund 12fache der  $\eta_{sp}/c$ -Werte von TÄA-freien PACS-Lösungen an.

Die relativ starke Zunahme der Viskosität bei TÄA-Zusatz wird auf eine Knäuelauflaufweitung durch die intramolekulare Wechselwirkung der Carboxylat-Ionen zurückgeführt. Zur Bildung der Ionen kommt es durch Protonierung des TÄA nach folgender Gleichung:



Die  $\eta_{sp}/c$ -Werte fallen mit steigender PACS-Konzentration ab, wie dies auch bei wäßrigen Lösungen von verschiedenen Polyelektrolyten der Fall ist. Im Gegensatz zu den Viskositäts-Titrationsskurven wäßriger Polyelektrolytlösungen laufen die  $\eta_{sp}/c$ -Werte mit steigendem Basen-Zusatz nicht über ein Maximum, sondern nähern sich asymptotisch bestimmten Grenzwerten. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Tatsache, daß die Neutralisation der PACS hier mit einer zur Eigendissociation nicht fähigen Base in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt wird. Überschüssiges TÄA begünstigt zwar nach obigem Gleichgewicht die Bildung von Ionen, erhöht selbst jedoch nicht die Ionenstärke der Lösung. Der ionische Charakter der diskutierten Mechanismen wird durch entsprechende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt.

Ein Vergleich mit Polymethacrylsäure mit gleichem Molekulargewicht in DMA, bei der die Viskositätszunahme durch TÄA-Zusatz wesentlich geringer ist, zeigt den starken Einfluß der Konstitution der Polymerkette, d. h. der konstitutionell bedingten Kettensteifigkeit.

[\*] A. Horvath und Prof. Dr. B. Vollmert  
Polymer-Institut der Universität  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

## Zur Konformation von Molekülen in unverdünnten nichtkristallinen Polymeren

Von Martin Hoffmann<sup>[†]</sup>

Die Moleküle in amorphen, weichen Polymeren bilden statistische, sich gegenseitig durchdringende Knäuel mit Fadenabständen

$$h = \text{const. } M^{0.59}$$

Das geht hervor aus der Aggregatdicke in mikroheterogenen Blockpolymeren verschiedenen Molekulargewichts, der Lichtstreuung und Diffusion gelöster Moleküle in Polymergemischen, der Viskositätszahl, der Strukturviskosität und dem Relaxationsmodul großer Moleküle in kleineren derselben Art sowie aus der Volumenkontraktion in Gemischen von Polypropylenoxid mit Lösungsmitteln. Insoweit als wichtige Theorien<sup>[1,2]</sup> der Eigenschaften amorpher Polymeren bisher ideale Knäuel ( $h = \text{const. } M^{0.50}$ ) oder gebündelte Moleküle annehmen, müssen sie neu überdacht werden.

[†] Dr. M. Hoffmann  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen

[1] F. Bueche, J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952); 25, 599 (1956).  
[2] W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polymere 228, 1 (1968).