

Einflüsse von Strukturelementen auf das Fließen von Polymeren und ihren Lösungen

Von Martin Hoffmann^[*]

Viskositäten η bei kleinen und großen Schubspannungen τ , kritische Schubspannungen τ_w der Strukturviskosität, Gummimoduli verhakter Polymeren, Konzentrationen φ^+ beginnender Verhakung und Viskositätszahlen (η) werden zu Strukturparametern quantitativ (Molekulargewicht M , Uneinheitlichkeit, Konzentration, chemische Natur, und zwar besonders dem Grundmolvolumen \mathfrak{V}_g) oder qualitativ (verschiedene Verzweigung, chemische Uneinheitlichkeit, Sequenzstruktur, Phasentrennung und Kristallisation) in Beziehung gesetzt. So ist für $M < M_c$ die Viskosität bei hohen Temperaturen proportional $M^{1.45}/\mathfrak{V}_g^3$ und für $M > 2 M_c$ $\eta_{\tau=\infty}$ eine Fortsetzung des Verhaltens kleinerer Moleküle, während $\eta_{\tau=0}$ proportional $M^{3.45}/\mathfrak{V}_g^7$ ist. τ_w ist proportional $\varphi^2/\mathfrak{V}_g^2$.

Diese Beziehungen und ihre Konzentrationsabhängigkeiten sind miteinander über das Netzbogengewicht M_c verknüpft, wobei M_c proportional \mathfrak{V}_g^2/φ ist. In Mischungen gleichartiger Moleküle mit gleichem freiem Volumen und den Molekulargewichten M_1 und M_2 verwendet man besser anstelle von φ_2 und M_2 einen Mittelwert M_v in den oben erwähnten Beziehungen. Der Exponent a in M_v hat für $M_v \ll 2 M_c$ einen Wert um 0.72, für $M_v \gg 2 M_c$ einen um 0.87. Hieraus folgt direkt die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität solcher Gemische. (η) ist proportional $(M_2/M_1)^a - 1$, was im Gegensatz zu bisherigen Annahmen auf $h \sim M^a$ schließen läßt (h ist der Fadenendenabstand).

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 11. Februar 1971] [VB 290]

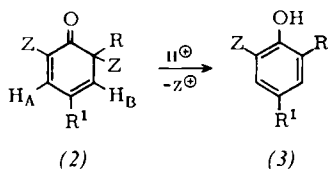
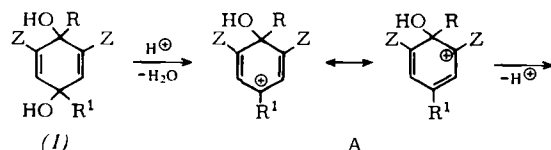
[*] Dr. M. Hoffmann

Farbenfabriken Bayer AG, wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Ein neuer Weg zum Oxepinsystem

Von Anton Rieker^[*]

Cyclohexadiendiole des Typs (1) ($R = \text{CH}_3$, C_6H_5 , p -Tolyl, m -Tolyl, p -(CH_3)₂NC₆H₄; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, tert.-Butyl, Mesityl, p -CH₃OC₆H₄; $Z = \text{CH}_3$, C_6H_5 , tert.-Butyl) spalten mit Säure Wasser ab, wobei sich durch 1,2-Wanderung des Restes R im mesomeren Kation A die o -Cyclohexadienone (2) bilden.

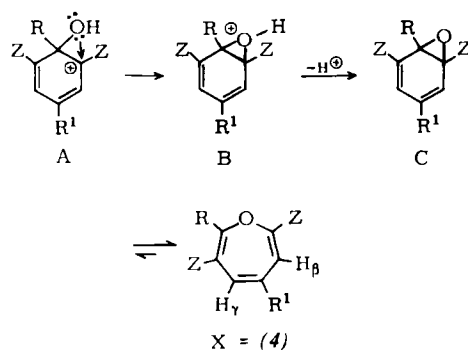


[*] Doz. Dr. A. Rieker

Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Bei Verwendung dosierter Mengen Trifluoressigsäure in Methanol und bei tiefer Temperatur [für $Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$] können die Verbindungen (2) in Substanz isoliert werden [NMR: AB-System der Protonen H_A/H_B mit charakteristischer Kopplung (2.5 Hz); IR: intensive Carbonylbande bei 1650–1670 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{\text{max}} = 305$ bis 330 nm, $\epsilon = 2500$ bis 7000; meist tritt um 380 nm noch eine ausgeprägte Schulter auf ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe)]. Mit überschüssiger Säure fragmentieren die o -Dienone (2), $Z = \text{tert.-Butyl}$, zu den Phenolen (3) (Ausbeute > 90%) und Isobutylen.

Wählt man R und Z derart, daß die o -Dienonstruktur (2) sterisch benachteiligt wird (R : substituiertes Phenyl; $Z = \text{tert.-Butyl}$) und verringert man die Nucleophilie und damit die Wanderungsfähigkeit des Restes R gegenüber $R = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (also $R = \text{C}_6\text{H}_5$, p -Tolyl, m -Tolyl; R^1 wie oben), so kann NMR-spektroskopisch bei der sauren Umlagerung der Diole (1) ein neues Zwischenprodukt X festgestellt werden, das mit weiterer Säure in (2) und schließlich in (3) übergeht. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sind auch die Verbindungen X in



kristalliner Form isolierbar (für $R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $R^1 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ in CH_3OH bei -50°C mit 1 Äquiv. F_3CCOOH in 70-proz. Ausbeute; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$).

Die NMR-Spektren (Kopplung der β, γ -Protonen: 0.7–1 Hz). IR-Spektren ($\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei ca. 1635. Ätherbande bei 1080 cm^{-1}) und UV-Spektren ($\lambda_{\text{max}} = 310$ bis 330 nm, $\epsilon = 3300$ bis 8000) bestätigen für X die Oxepinstruktur (4). Einen zusätzlichen Strukturbeweis liefern die ¹³C-Fourier-Transform-NMR-Spektren. Die Photolyse der Oxepine (4) führt zu 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dienen. Die Oxepine (4) müssen sich durch 1,2-Wanderung der Hydroxygruppe in A zu B und dessen Deprotonierung zum Benzoloxid C gebildet haben.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg-Hohenzollern, am 12. Februar 1971 in Tübingen] [VB 291]

Wasserstoffbrücken mit Stickstoff als Donor und Acceptor

Von Gerhard Schwenker^[*]

Reaktionen zwischen Amidinen und Heterokumulenen (Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten) führen je nach Substitutionstyp des Amidins, der Reaktionsfähigkeit des

[*] Prof. Dr. G. Schwenker

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12