

Carbonyl- und Sulfonyl-Gruppen. Es handelt sich um wahre „Carbon-Säuren“. Das sieht man auch an der Stöchiometrie der Substitutionsreaktion: Zwei Äquivalente Dimsyl-natrium sind nötig, um eine Estergruppe zu substituieren!

Regulierung des Dispersionsgrads und der Grenzflächenadhäsion durch Blockcopolymere

Von G. Riess (Vortr.), J. Periard und Y. Jolivet^[1]

Bei schlagfesten Kunststoffen auf der Basis eines weichen dispergierten Kautschuks (z. B. Polyisopren) in einer harten Phase (Polystyrol) konnte gezeigt werden, daß der Dispersionsgrad durch Block- oder Ppropfcopolymere reguliert werden kann. Diese Öl-in-Öl-Emulgatorwirkung eines Blockcopolymeren A-B für die nicht verträglichen Homopolymeren A und B oder für zwei nicht mischbare Lösungsmittel hängt sowohl von der Konzentration an Copolymerem als auch von dessen Molekulargewicht, Struktur und Zusammensetzung ab.

Weiterhin ergab sich, daß bei solchen Zweiphasensystemen das Blockcopolymere die Grenzflächenadhäsion bewirkt. Daher ist in einer gewissen Spanne von Teilchendurchmessern die Schlagzähigkeit direkt von der Konzentration des an der Phasengrenzfläche liegenden Copolymeren abhängig.

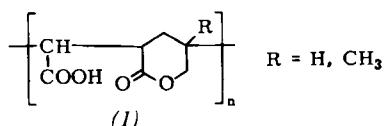
Mehrere Methoden wurden ausgearbeitet, um das Copolymer in solchen Zweiphasensystemen zu lokalisieren: Interferenz- und UV-Fluoreszenzmikroskopie, Analyse nach γ -Bestrahlung sowie Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde.

[*] Prof. Dr. G. Riess, Dr. J. Periard und Dr. Y. Jolivet
Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse
3, rue A. Werner, F-68 Mulhouse (Frankreich)

Cyclocopolymerisation unter intramolekularer Lactonringbildung

Von G. Sackmann (Vortr.) und G. Kolb^[2]

Die radikalische Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit allylischen Hydroxyverbindungen, wie z. B. Allylalkohol oder Methallylalkohol, führt zwischen -10 und +70°C zu linearen und löslichen (1:1)-Copolymeren. Diese bestehen zu ca. 90% aus Lactonringstrukturen und enthalten freie Carboxygruppen.



Die alternierenden Copolymerivate (I) entstehen unter dem Einfluß eines Radikalstarters durch eine Homopolymerisation von EDA-Komplexen, die sich aus Maleinsäureanhydrid und der Allylverbindung bilden. Eine intramolekulare Veresterung ergibt dann die Lactonringstruktur. Durch Auswahl geeigneter Startersysteme können

[*] Dr. G. Sackmann und Dr. G. Kolb
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

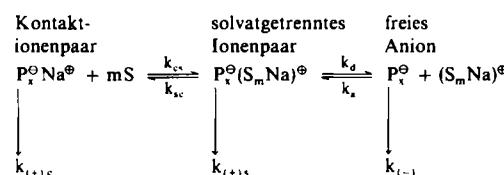
z. B. mit Methallylalkohol Copolymere mit Molekulargewichten bis über 100000 erhalten werden.

Der teilweise Ersatz des Allyl- oder Methallylalkohols durch dritte copolymerisierbare Verbindungen führt zu Terpolymeren, die neben Lactonringen noch cyclische Anhydridgruppen enthalten.

Die Analyse enger Molekulargewichtsverteilungen als Hilfsmittel zur kinetischen Erforschung ionischer Polymerisationsprozesse

Von G. V. Schulz (Vortr.), L. L. Böhm und G. Löhr^[3]

Anionische Polymerisationsprozesse kann man mit der Strömungsrohr- oder Stopped-flow-Technik so leiten, daß allen entstehenden Polymermolekülen unter identischen Bedingungen eine gleich lange Wachstumszeit zur Verfügung steht. Die Molekulargewichtsverteilung müßte unter diesen Bedingungen eine Poisson-Verteilung sein (*Flory*), deren Uneinheitlichkeit $U = 1/\bar{P}_n$ ist (wenn $\bar{P}_n \gg 1$). Tatsächlich entstehen auch unter korrektesten Bedingungen häufig breitere Verteilungen. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerisation ein Mehrwegmechanismus ist, da das reaktive Ende beispielsweise des Polystyrylnatriums in drei Formen vorkommt, die in einem dynamischen Gleichgewicht stehen und mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}^{\circ}$, $k_{(\pm)}^{\circ}$ und $k_{(-)}^{\circ}$ Monomeres addieren, wie folgendes Schema zeigt:



Poissonverteilungen entstehen nur, wenn entweder nur eine Form des „lebenden“ Endes vorliegt, oder wenn der Wechsel erheblich schneller als die Addition erfolgt, also $k_{sc} \gg k_{(\pm)}$, oder $k_a \gg k_{(-)}$ ist.

Bei vergleichbaren Geschwindigkeiten des Wechsels und der Addition tritt bei Mehrwegmechanismen eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung ein, aus welcher man nach Gleichungen von *Figini*^[11] und *Böhm*^[21] die Geschwindigkeitskonstanten k_{sc} und k_{cs} sowie k_a und k_d berechnen kann. Auf dem vorjährigen Kolloquium hat Dr. *Chmelić*^[3-5] berichtet, daß in einer Reihe von Lösungsmitteln (u. a. THP, THF und DME) die drei Wachstums geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten $K_{cs} = k_{cs}/k_{sc}$ und $K_{Diss}^* = k_d/k_a$ in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind. Im folgenden wird über eine Reihe von Versuchen berichtet, die Molekulargewichtsverteilungen so genau zu bestimmen, daß daraus die Geschwindigkeitskonstanten der Übergänge berechnet werden können.

Die kinetischen Daten erlauben es, die Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Ionenstärke auszurechnen, bei welchen die Addition nach dem Einwegmechanismus, nämlich über das Kontaktionenpaar, verläuft, und somit eine Poissonverteilung entsteht. An solchen Polymeren kann man die Methoden entwickeln, mit welchen man die Uneinheitlichkeit enger Verteilungen mit der für unser

[*] Prof. Dr. G. V. Schulz, Dr. L. L. Böhm und Dr. G. Löhr
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

Zweck notwendigen Genauigkeit ermitteln kann. Wir verwenden hierfür die Methode der Fällungschromatographie, wobei wir die Fraktionen über gelpermeationschromatographische Methoden kontrollieren. Durch Überlappungsversuche kann man die Breite der Fraktionen und damit die Wirksamkeit der Fraktionierung quantitativ abschätzen. Diese Versuche zeigen, daß man Uneinheitlichkeiten von Polymerisaten im Bereich von 0.5 bis $2.0 \cdot 10^{-2}$ mit einem Fehler von etwa $\pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ bestimmen kann.

Aus der Temperaturabhängigkeit der nach dieser Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Übergangsreaktionen für Polystyrylnatrium in THP und THF ergeben sich deren Arrhenius-Parameter. In DME dagegen sind die Uneinheitlichkeiten im gesamten Temperaturbereich sehr nahe denen der Poisson-Verteilung, so daß man daraus schließen muß, daß die Übergangsgeschwindigkeiten in diesem Lösungsmittel größer als die Additions geschwindigkeiten sind.

[1] R. V. Figini, Makromolekulare Chem. 71, 193 (1964); 107, 170 (1967).

[2] L. Böhm, Z. Phys. Chem. N. F. 72, 199 (1970).

[3] M. Chmelir, B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1971, Angew. Chem. 83, 371 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 354 (1971); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 830 (1971).

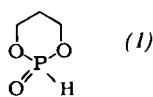
[4] B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 142, 325 (1971).

[5] L. Böhm u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem., im Druck.

Über die Polykondensation von Diäthylphosphit mit aliphatischen Diolen

Von W. Vogt (Vortr.) und S. Balasubramanian^[*]

Die Kondensationsreaktion zwischen Diäthylphosphit und aliphatischen Diolen vom Typ HO—(CH₂)_x—OH ($x=2-6$ und 8) wurde untersucht. Dabei zeigte sich, daß je nach der Anzahl x der Methylengruppen, die zwischen den beiden OH-Gruppen stehen, sehr unterschiedliche Produkte erhalten werden. Polymere mit Kondensationsgraden über 10 entstehen nur bei $x \geq 6$. Bei $x < 6$ werden die Molekulargewichte durch eine parallel zur Polyumesterung verlaufende Ätherbildung niedrig gehalten; die Bildung einer Ätherbindung ist nämlich formal der Abspaltung eines Moleküls Wasser gleichzusetzen, das letztlich in Form saurer P—OH-Gruppen erscheint, die unter den angewendeten Bedingungen nicht zu einer Kondensation mit den Diolen fähig sind. Diese Ätherbildung ist besonders ausgeprägt bei den Reaktionen mit 1,5-Pentandiol und 1,4-Butandiol, in deren Verlauf große Menge der cyclischen Äther Tetrahydropyran (ca. 30 Mol-%) bzw. Tetrahydrofuran (ca. 80 Mol-%) entstehen. Bei Verwendung von 1,3-Propandiol wird ein ganz anderes Hauptprodukt erhalten, nämlich das 2-Oxo-perhydro-1,3,2-dioxaphosphorin (I) (ca. 80 Mol-%).



Die Bildung aller dieser Reaktionsprodukte läßt sich unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zwanglos verstehen,

[*] Dr. W. Vogt und S. Balasubramanian
1. Ordinariat des Organisch-Chemischen Institutes der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

wenn man die plausible Annahme macht, daß immer die Reaktionen schnell, d. h. bevorzugt sind, die über fünf- oder sechsgliedrige Zwischenstufen verlaufen können.

Chemische Reaktionen an Einkristallen aus Copolymeren

Von N. Wiemers (Vortr.), H. J. Sterzel, E. W. Fischer und G. Wegner^[*]

Die sogenannten Polymer-Einkristalle dienen als wichtige Modelle für den festen Zustand kristalliner Hochpolymere. Infolge des Phänomens der Kettenfaltung bestehen diese lamellaren Einkristalle aus einem Innenbereich hoher Kristallinität und aus amorphen Deckflächen, in denen die Kettenfalten lokalisiert sind. Chemische Reaktionen finden nun mit höherer Geschwindigkeit in den amorphen, flüssigkeitsähnlichen Deckschichten als in den kristallinen Innenbereichen statt. Dies ist die Grundlage von Experimenten, mit denen die Struktur der amphenen Deckflächen aufgeklärt werden kann.

Ein Problem, das mit chemischen Methoden gelöst werden kann, ist die Struktur von Einkristallen aus Copolymeren. Während der Kristallisation kann eine Art von Phasentrennung zwischen den Comonomereinheiten stattfinden. Es ist wichtig zu wissen, ob sich die Comonomereinheiten in den amphenen Deckflächen anreichern oder in die kristallinen Bereiche eingebaut werden, um die thermodynamischen Eigenschaften solcher Kristalle korrekt beschreiben zu können.

An Copolymeren aus 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan und Propiolacton sowie an Copolymeren aus L-(—)- und DL-Lactid wurden solche Untersuchungen vorgenommen. Durch selektive Hydrolyse von Esterbindungen in den amphenen Deckschichten konnte die Zahl der Comonomereinheiten in diesen Bereichen eindeutig bestimmt werden, und zwar durch Vergleich der analytischen Daten vor und nach chemischer Behandlung der suspendierten Einkristalle. Eine Korrelation zwischen diesen Daten und Ergebnissen der Röntgen-Kleinwinkelstreuung, der Elektronenmikroskopie und der Differentialkalorimetrie ist möglich.

Bei den untersuchten Copolymeren tritt stets eine Anreicherung der Comonomereinheiten in den Deckflächen auf. Ein Einbau in die kristallinen Bereiche erfolgt praktisch nicht. Mit den entwickelten Methoden läßt sich ferner die Verteilung der nicht kristallisierbaren Comonomereinheiten bei unterschiedlichen Kristallisations- und Temperbedingungen untersuchen. Die Anwendung dieser Methoden zur Sequenzlängenbestimmung wird diskutiert.

[*] Dipl.-Chem. N. Wiemers, Dipl.-Ing. H. J. Sterzel,
Prof. Dr. E. W. Fischer und Prof. Dr. G. Wegner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

Zur Bestimmung kinetischer Konstanten der Homopolymerisation durch Messung von Copolymerisationen

Von P. Wittmer^[*]

Bei der Bestimmung von r-Werten fallen als Nebenprodukt der Messung in vielen Fällen Daten an, mit denen

[*] Dr. P. Wittmer
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen