

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

Regulierung des Dispersionsgrads und der Grenzflächenadhäsion durch Blockcopolymer

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

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 Pfropfcopolymer 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 Blockcopolymer die Grenzflächenadhäsion bewirkt. Daher ist in einer gewissen Spanne von Teilchendurchmessern die Schlagzähigkeit direkt von der Konzentration des an der Phasengrenzfläche liegenden Copolymeren abhängig.

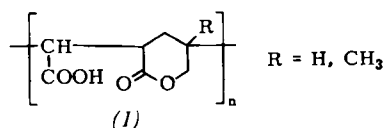
Mehrere Methoden wurden ausgearbeitet, um das Copolymer in solchen Zweiphasensystemen zu lokalisieren: Interferenz- und UV-Fluoreszenzmikroskopie, Analyse nach γ -Bestrahlung sowie Untersuchungen mit der Elektronenmikroskopie.

[*] 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^[*]

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



Die alternierenden Copolymerisate (1) 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

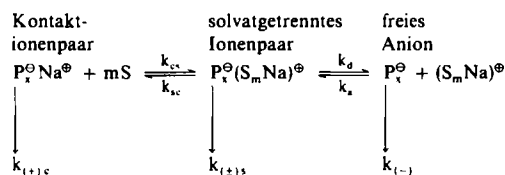
z. B. mit Methallylalkohol Copolymer mit Molekulargewichten bis über 100000 erhalten werden.

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^[*]

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 $k_{(\pm)c}$, $k_{(\pm)s}$ und $k_{(-)}$ 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 $k_{sc} \gg k_{(\pm)s}$ 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^[1] und Böhm^[2] die Geschwindigkeitskonstanten k_{sc} und k_{cs} sowie k_a und k_d berechnen kann. Auf dem vorjährigen Kolloquium hat Dr. Chmelir^[3-5] berichtet, daß in einer Reihe von Lösungsmitteln (u. a. THP, THF und DME) die drei Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten $K_{cs} = k_{cs}/k_{sc}$ und $K_{dis} = k_d/k_a$ 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 unseren

[*] 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