

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).

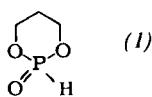
[4] B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 142, 325 (1971).

[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 amorphen 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 amorphen 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 amorphen 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