

## Zur Entmischung von Polymerlösungen

Von R. Koningsveld (Vortr.) und W. H. Stockmayer<sup>[\*]</sup>

Trennt sich eine Polymerlösung in zwei flüssige Phasen auf, so ist die eine dieser Phasen meist äußerst verdünnt, die andere relativ konzentriert. Mit dem letzteren Zustand, in dem sich die makromolekularen Knäuel stark durchdringen, hat sich die Thermodynamik eingehend beschäftigt, ebenso mit der verdünnten Lösung, in der die Knäuel durch Lösungsmittel voneinander getrennt sind.

Zur Beschreibung solcher Phasengleichgewichte benötigt man einen Ausdruck für die Freie Mischungsenthalpie, die beide Konzentrationsbereiche stetig miteinander verbindet. Eine hierzu geeignete semi-empirische Gleichung wird vorgeschlagen. Sie hat den Vorzug, keinen zusätzlichen anpaßbaren Parameter zu enthalten. Die Werte der Parameter können unabhängig Meßdaten an verdünnten und an konzentrierten Lösungen entnommen werden.

Es wird gezeigt, daß diese Funktion die von Breitenbach und Wolf<sup>[1]</sup> im System Polystyrol-Cyclohexan bei bestimmten Phasenverhältnissen gefundene Diskrepanz wenigstens teilweise aufklären kann. Der Effekt der verdünnten Lösung zeigt sich im allgemeinen bei der Entmischung nur wenig. Einige Aspekte dazu werden diskutiert.

[\*] Prof. Dr. R. Koningsveld  
Centraal Laboratorium, DSM  
Geleen (Niederlande)  
Prof. Dr. W. H. Stockmayer  
Chemistry Department, Dartmouth College  
Hanover, N. H. 03755 (USA)

[1] J. W. Breitenbach u. B. A. Wolf, Makromol. Chem. 108, 263 (1967).

## Zur Ermittlung der Pffropfastlängen und Unverträglichkeit von Pffropfpolymeren

Von Rainer Kuhn (Vortr.), Heiner Alberts und Herbert Bartl<sup>[\*]</sup>

Bei Pffropfpolymeren kann man durch Lichtstreuungsmessungen in Lösung die Molekulargewichte  $M_w$  der Pffropfäste und die Unverträglichkeit der Pffropfäste mit der Pffropfunterlage ermitteln, wenn das bei der Lichtstreuung verwendete Lösungsmittel isorefraktiv mit der Pffropfunterlage ist und wenn man zusätzlich den Gewichtsanteil an Pffropfästen kennt.

Die Methode wird an Fraktionen von Pffropfpolymeren geschildert, bei denen Styrol auf Äthylen-Vinylacetat-Copolymere gepffropft ist. Aus den anomalen Zimm-Diagrammen in Toluol bei 90°C, das bei dieser Temperatur nahezu unabhängig vom Vinylacetatgehalt isorefraktiv mit Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren ist, erhält man die Molekulargewichte  $M_w$  der Polystyrol-Pffropfäste, wenn ein Molekül nur einen Pffropfast aufweist, und zwar unabhängig davon, ob noch ungepffropfte Pffropfunterlage vorliegt und ob die Pffropfunterlage bei der Pffropfung durch Nebenreaktionen eine Molekulargewichtsänderung erfahren hat.

Weiter erhält man aus den anomalen Zimm-Diagrammen sowohl über die Virialkoeffizienten als auch über die Trägheitsradien ein Maß für die Unverträglichkeit der Pffropfäste mit der Pffropfunterlage. Man kann ferner aus den anomalen Zimm-Diagrammen eine  $\Theta$ -Konzentration defi-

[\*] Dr. R. Kuhn, Dr. H. Alberts und Dr. H. Bartl  
Zentrale Forschung der Bayer AG  
509 Leverkusen

nieren, bei der man durch Lichtstreuung bei nur einer Konzentration die Pffropfastlänge  $M_w$  ermitteln kann.

Nach einer Eichung kann man allein aus der Phasentrennung auf das Molekulargewicht des Pffropfastes schließen. Durch Kombination von Messungen der Lichtstreuung und Phasentrennung bei Molekülen mit mehr als nur einem Pffropfast pro Molekül ist es möglich, die Molekulargewichte und die Anzahl der Pffropfäste pro Molekül abzuschätzen.

Mit der geschilderten Lichtstreuungsmethode erhält man nach einer entsprechenden Fraktionierung auch die Pffropfastlängenverteilung von Pffropfpolymeren.

## Zur Deformation von Einzelsphärolithen

Von M. Kryszewski<sup>[\*]</sup>

In einigen Arbeiten haben wir die Deformation einzelner Sphärolithe diskutiert und dabei mehrere Unstimmigkeiten in der Literatur berücksichtigt. Unsere bisherige Theorie befaßte sich mit der Deformation von zweidimensionalen Sphärolithen; es wurde ein flaches, zweidimensionales Gebilde aus radial verteilten zweidimensionalen Einzelementen mit einer bestimmten Anisotropie der mechanischen Eigenschaften angenommen.

Dieses Modell wurde dann erweitert auf einen dreidimensionalen Sphärolithen, welcher aus zweiphasigen Raumelementen mit transversaler Anisotropie der mechanischen Eigenschaften in radialer Richtung besteht.

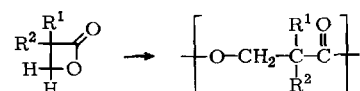
Unter Annahme einer bestimmten Verteilung der mechanischen Spannung kann die Deformation dieser einzelnen Raumelemente berechnet werden. Durch Summation ihrer Translation kann man die Dimensionen von durch äußere mechanische Kräfte deformierten Sphärolithen berechnen. Diese Ergebnisse kann man mit direkten Resultaten aus der optischen Mikroskopie vergleichen. Es wurde auch die Verteilungsdichte der Strukturelemente im deformierten Sphärolithen berechnet und in der Theorie der Kleinwinkellichtstreuung an Sphärolithen (Näherung von Samuels) berücksichtigt.

[\*] M. Kryszewski  
Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Forschung  
Polnische Akademie der Wissenschaften  
Łódź 40, ul. Zeromskiego 116 (Polen)

## Darstellung, Struktur und mechanische Eigenschaften von Blockcopolymeren aus $\beta$ -Lactonen

Von R. W. Lenz<sup>[\*]</sup>

Die beiden 2,2-Dialkyl- $\beta$ -propiolactone PL (Pivalolacton) und MPL



PL,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

MPL,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$

polymerisieren zu linearen Polyestern (Initiator: Ammonium-carboxylate). Erste Untersuchungen der Polymerisation von MPL ergaben, daß bei dieser anionischen Poly-

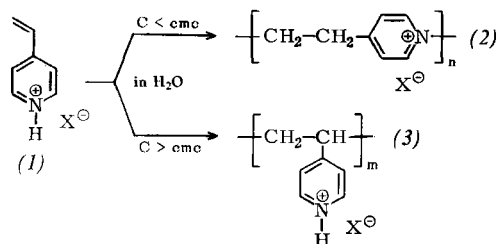
[\*] Prof. Dr. R. W. Lenz  
Polymer Science and Engineering Program  
Chemical Engineering Department  
University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01002 (USA)  
Gegenwärtige Anschrift: Universität Mainz, SFB 41

merisation Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen entstehen, die typisch für „lebende Polymere“ sind. Es wurden AB- und ABA-Blockcopolymere von PL (A-Einheit) und MPL dargestellt und durch Kristallinität, Schmelzpunkt und Dehnungseigenschaften charakterisiert. Dispersionsstreuungsuntersuchungen ergaben, daß sich sowohl die Blockcopolymeren als auch die MPL-Homopolymeren hinsichtlich Kristallinität und Schmelzpunkt ungewöhnlich verhalten. Aus Röntgen-Beugungsuntersuchungen wird geschlossen, daß PL- und MPL-Polyester (vermutlich je nach Dehnung) als Helix oder als Zickzackketten vorliegen können. Die Dehnungseigenschaften der ABA-Blockcopolymeren dürften von der Güte der Phasentrennung zwischen den PL- und den MPL-Blöcken abhängen. Das Phasentrennungsverhalten wurde mit dynamisch-mechanischen Methoden studiert.

## Polyreaktionen von 4-Vinylpyridinium-Salzen in wäßrigen Lösungen

Von *Volker Martin* (Votr.), *Helmut Ringsdorf*,  
*Helmut Ritter* und *Wolfgang Sutter*<sup>[\*]</sup>

Die „spontane“ Polymerisation von 4-Vinylpyridinium-(VP)-Salzen (1) in Wasser führt abhängig von der Konzentration der Monomeren zu Polymeren unterschiedlicher Struktur. Der Produktwechsel wird durch Orientierung der Monomeren (1) oberhalb der kritischen Micellkonzentrationen (cmc) erklärt. Unterhalb dieser Konzentrationen werden durch nucleophile Addition Polyaddukte (2), oberhalb über einen wahrscheinlich radikalischen Mechanismus Polymerisate (3) gebildet.



Die kritischen Micellkonzentrationen (cmc) der 4-VP-Salze sind stark vom Gegenion abhängig. Sie können durch Fremdsalzzusätze erniedrigt werden. Parallel dazu wird die „kritische Polymerisationskonzentration“ (cpc), der Beginn der Polymerisatbildung, verringert.

Im Bereich der kritischen Micellkonzentrationen werden Gemische aus (2) und (3) gefunden. Der Übergangsbereich ist um so breiter, je geringer die Micellbildungstendenz des Monomeren ist, d. h. je höher seine cmc liegt.

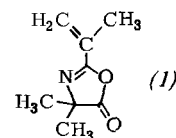
Der Einfluß von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  auf das Polymerisationsverhalten unterhalb und oberhalb der kritischen Micellkonzentrationen wurde untersucht. Anionische ( $\text{CO}_2$ ) und radikalische ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ) Inhibitoren haben auf die Polyadduktbildung [(2)] keinen Einfluß. Im Gegensatz dazu wird die Polymerisatbildung [(3)] durch  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  streng inhibiert.

[\*] Dipl.-Chem. V. Martin, Prof. Dr. H. Ringsdorf,  
Dipl.-Chem. H. Ritter und Dr. W. Sutter  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

## Inhomogene Polymernetzwerke durch Unverträglichkeit

Von Gerhard Markert (Votr.) und Horst Pennewi<sup>[\*]</sup>

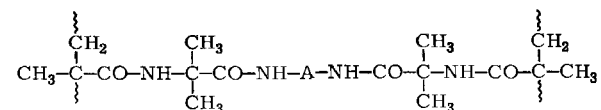
Copolymerisate aus 4,4-Dimethyl-2-isopropenyl-5-oxazon (*1*)<sup>[1]</sup> und (Meth-)acrylestern wurden mit Diaminen vernetzt und im Torsionsschwingungsversuch untersucht.



Mit steigendem Anteil an (I) (5 bis 30 Mol-%) wird eine zunehmende mechanische Inhomogenität beobachtet, die zwei Ursachen haben kann:

- a) eine ungleichmäßige Verteilung der Oxazolongruppen,  
b) ein unterschiedliches Ausmaß an intramolekularer Ver-  
netzung.

Zur Frage der chemischen Uneinheitlichkeit werden die mechanischen Messungen mit Berechnungen der Copolymerisation verglichen. Durch Variation der Netzbrücken-


$$A = (CH_2)_6, (CH_2)_{20}, (CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-O)_{\bar{n}-1}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}} \text{ mit } \bar{n} = 4, 8, 16$$

länge A kann der Umfang der intramolekularen Vernetzung beeinflusst werden, wie aus der Bestimmung des Umsatzes am Gelpunkt hervorgeht.

[\*] Dr. G. Markert und Dr. H. Pennewiß  
Röhm GmbH Chemische Fabrik  
61 Darmstadt, Postfach 4166

[1] K. Hübner, F. Kollinsky, G. Markert u. H. Penneweiß, *Angew. Makromol. Chem.* 11, 109 (1970).

### Licht- und radikalstarterinduzierte kationische Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von $\text{CBr}_4$

Von O. F. Olaj (Votr.), J. W. Breitenbach und  
H. F. Kauffmann<sup>[\*]</sup>

Bei Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) oder Zusatz von Azobisisobutyronitril (AIBN) zu einer benzolischen Lösung von *N*-Vinylcarbazol (NVC) und  $\text{CBr}_4$  tritt eine rasche Polymerisation ein. Die Umsatz-Zeit-Kurven haben in allen Fällen eine sigmoide Gestalt; Abbruchprozesse sind zumindest bei der Lichtpolymerisation von untergeordneter Bedeutung, da die Polymerisation nach Abschalten der Lichtquelle über längere Zeit mit der ihr zu diesem Zeitpunkt eigenen Geschwindigkeit weiterläuft. Erst eine Nebenreaktion unter Bildung einer farbigen Substanz oder die Erschöpfung des Systems an Monomerem bringen die Polymerisation zum Stillstand.

Ein kinetischer Ansatz, der das Fehlen einer Abbruchreaktion vorsieht und den Verbrauch des Monomeren mit fortschreitender Reaktion berücksichtigt, führt zur Beziehung

$$-\ln(1-U)=K \cdot t^2,$$

(U = Umsatz in Bruchteilen, t = Reaktionsdauer)

[\*] Doz. Dr. O. F. Olaj, Prof. Dr. J. W. Breitenbach  
und Dr. H. F. Kauffmann  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
A-1090 Wien, Währingerstraße 42 (Österreich)