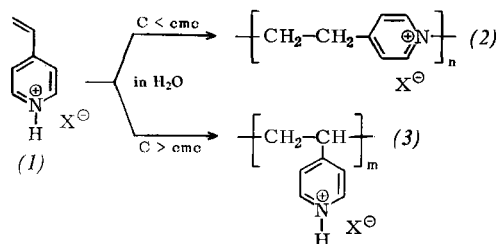


merisation Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen entstehen, die typisch für „lebende Polymere“ sind. Es wurden AB- und ABA-Blockcopolymere von PL (A-Einheit) und MPL dargestellt und durch Kristallinität, Schmelzpunkt und Dehnungseigenschaften charakterisiert. Dispersionsstreuungsuntersuchungen 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 (Vortr.), Helmut Ringsdorf, Helmut Ritter und Wolfgang Sutter^[*]

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.

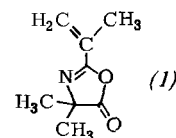
Der Einfluß von CO_2 , SO_2 , O_2 und NO auf das Polymerisationsverhalten unterhalb und oberhalb der kritischen Micellkonzentrationen wurde untersucht. Anionische (CO_2) und radikalische (O_2 , NO) Inhibitoren haben auf die Polyadduktbildung [(2)] keinen Einfluß. Im Gegensatz dazu wird die Polymerisatbildung [(3)] durch O_2 und 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 (Vortr.) und Horst Pennewitz^[*]

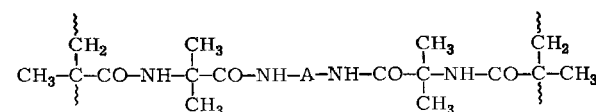
Copolymerisate aus 4,4-Dimethyl-2-isopropenyl-5-oxazolon (1)^[1] und (Meth-)acrylestern wurden mit Diaminen vernetzt und im Torsionsschwingungsversuch untersucht.



Mit steigendem Anteil an (1) (5 bis 30 Mol-%) wird eine zunehmende mechanische Inhomogenität beobachtet, die zwei Ursachen haben kann:

- eine ungleichmäßige Verteilung der Oxazolongruppen,
- ein unterschiedliches Ausmaß an intramolekularer Vernetzung.

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



$A = (CH_2)_6, (CH_2)_{20}, (CH_2-CH(O-CH_3))_{\bar{n}-1}-CH_2-CH(O-CH_3)$ 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. Pennewitz, Röhm GmbH Chemische Fabrik 61 Darmstadt, Postfach 4166

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

Licht- und radikalstarterinduzierte kationische Polymerisation von N-Vinylcarbazol in Gegenwart von CBr_4

Von O. F. Olaj (Vortr.), J. W. Breitenbach und H. F. Kauffmann^[*]

Bei Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) oder Zusatz von Azobisisobutyronitril (AIBN) zu einer benzolischen Lösung von N-Vinylcarbazol (NVC) und 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

$$-\ln(1-U) = K \cdot t^2, \quad (U = \text{Umsatz in Bruchteilen, } t = \text{Reaktionsdauer})$$

[*] 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)