

Neben Melaminharz entstehen aus Formaldehyd im wäßrigen Milieu auch Polyoxymethylenglykole, die ebenfalls gelchromatographisch erkannt werden können und auch in technischen Produkten enthalten sind.

Synthese und einige Eigenschaften von Sternpolymeren mit mehr als 100 Zweigen

Von H. Eschwey, M. L. Hallensleben und W. Burchard (Vortr.)^[*]

Zur Darstellung sternförmig verzweigter Polymerer sind im wesentlichen drei Methoden beschrieben worden, die sich alle der anionischen Polymerisation bedienen:

1. Abbruchmethode:

Lineare lebende Polymere mit relativ einheitlicher Molekulargewichtsverteilung und einer carbanionischen Endgruppe werden mit polyfunktionellen, halogenhaltigen Abbrechern, wie z.B. SiCl₄, umgesetzt. Dabei tritt eine Substitution der Halogenatome durch die lebenden Polymerketten ein.

2. Propagationsmethode:

Für die Initiierung der anionischen Polymerisation setzt man polyfunktionelle Initiatoren ein, die gleichzeitig das Wachstum mehrerer Polymerketten von einem gemeinsamen Zentrum aus starten. Man erhält lebende Sternpolymere.

3. Methode nach Rempp:

Lineare lebende Polymere mit einer carbanionischen Endgruppe werden mit einer geringen Menge eines bifunktionellen Monomeren anionisch copolymerisiert, z.B. lebendes Polystyrol mit Divinylbenzol. Dabei bilden sich kleine, in sich vernetzte Polydivinylbenzol-Kerne, von denen lange Polystyrolzweige ausgehen.

Die Methoden 1 und 2 blieben bisher beschränkt auf die Synthese von Sternpolymeren mit 3–6 Zweigen; mit Methode 3 lassen sich Sternpolymere mit höchstens 20 Zweigen herstellen. Um zu Polymeren mit mehr Zweigen und höheren Molekulargewichten zu gelangen, entwickelten wir eine weitere Methode. Dazu wurden durch anionische Polymerisation polyfunktionelle, makromolekulare Initiatoren dargestellt (lösliche lebende Polydivinylbenzol-Mikrogele mit unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Anzahl polymerisationsaktiver carbanionischer Gruppen). Diese Initiatoren wurden als Starter für die anionische Polymerisation von Styrol eingesetzt, wobei sich Sternpolymere mit 8 bis ca. 40000 Zweigen und Molekulargewichten von 10³–10⁹ synthetisieren ließen. Die Produkte wurden durch Lichtstreuung und Viskosität charakterisiert. Dabei ergaben sich starke Abweichungen des g'-Faktors von der Zimm-Kilb-Theorie für Sternpolymere. Der Formfaktor der Lichtstreuung steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen.

[*] H. Eschwey, Dr. M. L. Hallensleben und Prof. Dr. W. Burchard
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

¹H- und ¹³C-Relaxationsmessungen an Homo- und Copolymeren

Von W. Gronski, R. G. Brüssau und H.-J. Cantow (Vortr.)^[*]
An Lösungen von Polystyrol und Copolymeren von Styrol (ST) mit Maleinsäureanhydrid (MAH), Vinylchlorid (VC) und Butadien (BU) wurden Kettenbewegung sowie sterische Hinderung und intramolekulare Wechselwirkung der Phenylgruppen untersucht. Dazu wurden Spin-Gitter-Relaxationszeiten von ¹H- und ¹³C-Kernen unterschiedlicher chemischer Verschiebung mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹³C-Relaxation von ataktischem Polystyrol in D₈-Dioxan ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 4.5 kcal/mol für die Kettenbewegung. Die Temperaturabhängigkeit der C¹-Phenyl-Relaxation in D₈-THF ist für ataktisches Polystyrol geringer als für isotaktisches. Aus Messungen der ¹H-Relaxation an partiell deuterierten Polystyrolen kann der Beitrag der intramolekularen Wechselwirkung der Seitengruppen zur Relaxation der Phenylprotonen isoliert werden. Unter zusätzlicher Verwendung der aus der ¹³C-Relaxation bestimmten Korrelationszeit der Kettenbewegung läßt sich damit die Konformation der Phenylringe charakterisieren.

Bei alternierenden ST-MAH-Copolymeren sind die ¹H- und ¹³C-Relaxationszeiten der Styroleinheiten gegenüber denen in Polystyrol erheblich verkürzt – eine Folge der verringerten Beweglichkeit dieser Copolymeren. Ähnlich verhalten sich ST-VC-Copolymere: die Relaxationszeit nimmt mit zunehmenden VC-Sequenzlängen ab.

Demgegenüber ist die Kettenbeweglichkeit von ST-BU-Copolymeren so groß, daß die ¹³C-Relaxationszeiten des Phenylringes in einer gequollenen Probe (ca. 30 Gew.-% CHCl₃) eines statistischen Copolymeren mit 25 Gew.-% Styrol ca. fünfmal so lang sind wie in einer 20proz. Polystyrolösung. Bei 52°C beträgt die Korrelationszeit der Segmentbewegung von Styroleinheiten 1.4 · 10⁻¹⁰ s. Die sterische Hinderung der Seitengruppen ist so gering, daß die Rotation der Ringe nachgewiesen werden kann. Die Korrelationszeit für die Rotation ist ca. 2.5mal länger als die der Segmentbewegung.

Zum Mechanismus des Abbaus von Polymeren in Lösung durch Ultraschall

Von A. Basedow und K. H. Ebert (Vortr.)^[*]

Die Abbaureaktion von Polymeren in Lösung durch Ultraschall wurde im Molekulargewichtsbereich von 30000 bis 100000 untersucht. Die Abbauprodukte wurden durch Molekulargewichtsverteilungen mit Hilfe der Chromatographie an porösem Glas charakterisiert.

Bei der Diskussion der zahlreichen Ergebnisse läßt sich nicht von vornherein unterscheiden, ob die Abbaureaktion durch Stoßwellen oder inhomogene Strömungsfelder verursacht wird. Untersuchungen der Abbaukinetik von Dextran in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zusatz von dritten Stoffen zeigen, daß die Art des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluß auf die Kavitationseigenschaften und daher auch auf die Abbaukonstanten hat. Die Stärke der Implosion der Kavitäten ist nämlich für die Intensität der dabei entstehenden Stoßwellen bzw. inhomogenen Strömungsfeldern verantwortlich. Eine quantitative Beziehung zwischen der molaren Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels und der Abbaukonstante konnte gefunden werden. Der Einfluß der Solvataion und damit der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkung auf die Abbaureaktion ist nur gering. Unsere Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß eine Aufweitung des Polymerknäuels den Abbau begünstigt. Nach den bisherigen theoretischen Vorstellungen bedeutet dies, daß der Bruch der Moleküle vorwiegend durch Stoßwellen verursacht wird. Der experimentelle Befund, daß die Moleküle in zwei nahezu gleich große

[*] Dr. A. Basedow und Prof. Dr. K. H. Ebert
Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 1

Teile zerfallen, läßt vermuten, daß die inhomogenen Strömungsfelder eine Streckung der Polymerknäuel bewirken; im Bereich hoher Molekulargewichte kann auf diese Weise auch ein Bruch erfolgen.

¹³C-NMR-Spektroskopie an Polyäthern

Von D. Fleischer (Vortr.) und R. C. Schulz^[*]

Chemische und physikalische Eigenschaften vieler Copolymerer variieren charakteristisch mit der Verteilung ihrer Grundbausteine. Bei Kenntnis dieser Sequenzverteilung ist es möglich, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polyreaktion zu ziehen. Die Untersuchungen hierüber und die Bestimmung der Bruttozusammensetzung wurden mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie an Polymeren durchgeführt, die durch ringöffnende Polymerisation oxacyclischer Monomerer (Äthylenoxid, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, 1,3,5-Trioxepan, 1,3,6-Trioxocan) erhalten worden waren und nur aus Methylenoxid(M)- und Äthylenoxid(E)-Grundbausteinen bestehen.

¹H-NMR-Spektren dieser Homo- und Copolymeren zeigen für die M-Bausteine Triadensequenzen an, während für die E-Bausteine praktisch unaufgelöst immer nur ein Signal zu beobachten ist. Mit Hilfe der größeren chemischen Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum gelingt es, EE-Verknüpfungen von isolierten E-Bausteinen in MEM-Triaden zu unterscheiden und damit auch einfach die Art der Ringöffnung zu ermitteln.

Durch ¹³C-NMR- lassen sich aber auch größere Sequenzlängen als durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermitteln und infolge annähernd gleicher Relaxationszeiten auch quantitativ bestimmen. So werden sowohl für die M- als auch für die E-Bausteine Pentadensequenzen gefunden. Sie gestatten Aussagen über die Nebenreaktionen der Wachstumsreaktionen.

Schließlich können bei Verwendung von Europiumchelaten als Verschiebungsreagentien den Resonanzlinien Heptadensequenzen zugeordnet werden, die sich ebenfalls quantitativ auswerten lassen.

[*] Dr. D. Fleischer und Prof. Dr. R. C. Schulz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

Neue Verfahren zur Darstellung von Mikrogele und ihre Anwendung zum Aufbau von inhomogenen Netzwerken

Von W. Obrecht, U. Seitz und W. Funke (Vortr.)^[*]

Durch Polymerisation und Copolymerisation von Divinyl- und Dimethacrylmonomeren wurden Mikrogele mit anhängenden reaktiven Doppelbindungen hergestellt. Zur schonenden Aufarbeitung der Polymerisationsansätze wurde ein neues Verfahren (Aerogeltechnik) entwickelt, durch welches die Mikrogeleteilchen in hochdisperser Form isoliert werden konnten. Von den erhaltenen Polymeren wurde die Größe und Größenverteilung (elektronenmikroskopisch) sowie die Zahl der am Netzwerk anhängenden Doppelbindungen (durch mehrere Additionsreaktionen) bestimmt.

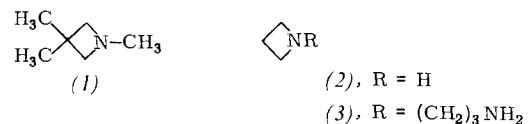
Durch Copolymerisation mit bifunktionellen Monomeren konnten die Mikrogele zu Netzwerken mit definiert inhomogener Struktur verbunden werden.

[*] Dipl.-Chem. W. Obrecht, Dr. U. Seitz und Prof. Dr. W. Funke
2. Institut für Technische Chemie der Universität
7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

Zur kationischen Polymerisation von Azetidinen

Von E. J. Goethals (Vortr.) und E. Schacht^[*]

1,3,3-Trimethylazetidin (1) und Azetidin (2) werden oberhalb 60°C durch kationische Initiatoren mit quantitativer Ausbeute zu Polymeren umgesetzt. Die Polymerisation von (1) wurde



im Lösungsmittel Nitrobenzol mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat als Initiator eingehend untersucht.

Kinetische Messungen und Untersuchungen mit Hilfe der 300-MHz-¹H-NMR-Spektroskopie zeigten, daß die wachsenden Ketten bei dieser Polymerisation cyclische, quartäre Ammoniumsalze sind, und daß die Konzentration der wachsenden Ketten im Laufe der Polymerisation konstant bleibt. Das Fehlen einer Abbruchreaktion zwischen wachsender Kette und polymerer Aminogruppe wird dadurch erklärt, daß die Basizität des Monomeren viel größer ist als die des Polymeren. Die Polymerisation von Azetidin (2) wurde in Methanol mit Perchlorsäure als Initiator untersucht. Aus (2) wird zuerst in hoher Ausbeute ein Dimeres (3) gebildet. Dieses Dimere polymerisiert weiter zu einem Polymeren, in dem 20% der Aminogruppen tertiar, 60% sekundär und 20% primär sind.

[*] Prof. Dr. E. J. Goethals und Dr. E. Schacht
Laboratorium voor Organische Chemie
Rijksuniversiteit Gent
Krijgslaan, 271
B-9000 Gent (Belgien)

Polykondensationen N-silylierter Bis-Amide und Bis-Imide

Von W. Keller und G. Greber (Vortr.)^[*]

Die Umsetzungen N-trimethylsilylierter Amide, Imide und Harnstoffe mit aktiven Halogenverbindungen – die unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan ablaufen – wurden untersucht im Hinblick auf die Verwendbarkeit dieser Reaktion zur Herstellung von Polymeren. – Durch Polykondensation bifunktioneller, N-trimethylsilylierter Amide, Imide und Harnstoffe mit Dicarbonsäuredichloriden oder mit p-Xylylendichlorid konnte eine Reihe von Polymeren mit neuen Strukturelementen hergestellt und charakterisiert werden.

[*] Dr. W. Keller
Bayer AG
509 Leverkusen
Doz. Dr. G. Greber
Ciba-Geigy, Basel (Schweiz)
und Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Protonenresonanzmessungen an Polymaleinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymeren

Von D. O. Hummel (Vortr.) und J. Bestgen^[*]

Komposition und Konfiguration einer Reihe strahlenchemisch hergestellter Maleinsäureanhydrid(MSA)-Isobuten(IB)-Copolymerer sowie die Struktur des Homopolymeren Polymaleinsäureanhydrid(PMSA) wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

[*] Prof. Dr. D. O. Hummel und Dipl.-Phys. J. Bestgen
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47