

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. SiCl_4 , 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 Sternpolymeren.

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 Sternpolymeren 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 Sternpolymeren mit 8 bis ca. 40000 Zweigen und Molekulargewichten von 10^3 – 10^9 synthetisieren ließen. Die Produkte wurden durch Lichtstreuung und Viskosität charakterisiert. Dabei ergaben sich starke Abweichungen des g' -Faktors von der Zimm-Kilb-Theorie für Sternpolymeren. 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 ^{13}C -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 ^{13}C -Kernen unterschiedlicher chemischer Verschiebung mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Relaxation von ataktischem Polystyrol in D_8 -Dioxan ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 4.5 kcal/mol für die Kettenbewegung. Die Temperaturabhängigkeit der C^1 -Phenyl-Relaxation in D_8 -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 ^{13}C -Relaxation bestimmten Korrelationszeit der Kettenbewegung läßt sich damit die Konformation der Phenylringe charakterisieren.

Bei alternierenden ST-MAH-Copolymeren sind die ^1H - und ^{13}C -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 ^{13}C -Relaxationszeiten des Phenylringes in einer gequollenen Probe (ca. 30 Gew.-% CHCl_3) 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 $1.4 \cdot 10^{-10}$ 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