

Makromolekulares Kolloquium

Vom 27. Februar bis zum 1. März 1969 fand in Freiburg/Br. das Makromolekulare Kolloquium statt, das vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg veranstaltet wurde. Aus der Fülle der Vorträge konnte nur ein Teil ausgewählt werden.

Zur Bestimmung der Verträglichkeit von Polymeren in Lösung

Von D. Berek^[*]

Die Verträglichkeit von zwei chemisch unterschiedlichen Polymeren in Lösung kann man ermitteln, indem man z. B. die Viskositäten und die Phasenbeziehungen (Phasengleichgewichte, kritische Konzentrationen und Grenzkonzentrationen) der Gemische untersucht.

Die oben erwähnten Parameter wurden für drei binäre Polymerkombinationen aus Polystyrol, Polypropylen und Polymethylmethacrylat in Toluol und für das System Polystyrol+Polypropylen in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt. Es wurde festgestellt, daß bei berechneter (theoretischer) relativer Konzentration der Polymeren im System die kritische Konzentration des ternären Systems durch die Messung der Grenzkonzentration des Gemisches einfach zu bestimmen ist. Die kritische Konzentration c_c hängt vom Molekulargewicht der Polymeren in folgender Weise ab:

$$c_c = A \bar{M}^{-2/3} + c_{c\infty} \quad (1)$$

Dabei ist \bar{M} das Gewichtsmittel der Molekulargewichte beider im System befindlicher Polymerer, und A und $c_{c\infty}$ sind Konstanten für das gegebene System.

Gl. (1) kann man näherungsweise für die Bestimmung des Molekulargewichtes eines der Polymeren verwenden, falls das Molekulargewicht des anderen Polymeren bekannt ist. Diese Methode ermöglicht also die Abschätzung der Molekulargewichte von Polymeren, die ohne Lösungsmittel vermischt wurde.

Die gefundene Abhängigkeit der kritischen Konzentrationen von der chemischen Beschaffenheit des Lösungsmittels kann man durch die Einführung der Staudinger-Indices der beiden betrachteten Polymeren im gegebenen Lösungsmittel eliminieren.

Die aus den Viskositätsmessungen gewonnenen Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameter, b_{23} , ermöglichen die quantitative Charakterisierung der Verträglichkeit des gegebenen Polymerenpaars in Lösung. Es besteht eine einfache Beziehung zwischen den b_{23} und den entsprechenden Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparametern, χ_{23} , nach Flory-Huggins, die aus den kritischen Konzentrationen berechnet wurden.

[*] Dr. D. Berek
Polymerinstitut, Slowakische Akademie der Wissenschaften
Dubravská cesta
Bratislava (Tschechoslowakei)

Struktur der Cellulosefibrillen

Von R. Muggli, K. Mühlenthaler und H.-G. Elias (Vortr.)^[*]

Die kleinsten Strukturelemente in Cellulosefasern sind die Elementarfibrillen mit ca. 35 Å Durchmesser. Um zu klären, ob die Kettenmoleküle in gestreckter oder gefalteter Anordnung eingelagert sind, wurden Molekulargewichtsbe-

stimmungen an dünnen Querschnitten von Ramiefasern durchgeführt, und mit den Werten, die an ganzen Fasern gemessen wurden, verglichen. Gelpermeationschromatogramme der Carbanilate der ungeschnittenen und geschnittenen Cellulose zeigten, daß die Molekulargewichte der höchstmolekularen Anteile sich nach dem Schneiden sehr deutlich verringern. Theoretische Berechnungen ergaben, daß der Abbaugrad bei einer gestreckten Anordnung der Moleküle mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmt^[1].

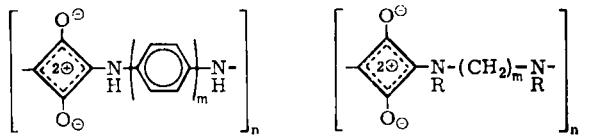
[*] Prof. Dr. K. Mühlenthaler
Institut für allgemeine Botanik,
Laboratorium für Elektronenmikroskopie der ETH Zürich
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 2
Dr. R. Muggli und Prof. Dr. H.-G. Elias
Technisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

[1] R. Muggli, Dissertation, ETH Zürich, 1968.

Polare Superpolyamide

Von J. Gauger (Vortr.) und G. Manecke^[*]

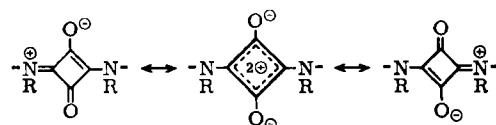
Durch Polykondensation von 1,2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure) mit bifunktionellen primären oder sekundären



(1), m = 1 oder 2

(2), m = 6,8 oder 10; R = H, Alkyl oder Aryl

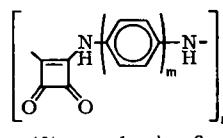
Aminen wurden 1,3-Polyamide der Quadratsäure synthetisiert [(1) und (2)]. Dies sind die ersten Vertreter einer neuen Polyamidgruppe, welche das mesomere Cyclobutendiylium-diolat-System enthält.



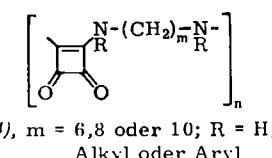
Dieses System weist stark polare CO-Gruppen auf, wodurch die hohe mechanische Stabilität der Polykondensate erklärt werden kann.

Die Polyamide mit R = H sind thermisch sehr beständig und schmelzen bei 350 °C noch nicht (Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen), während diejenigen mit R = Alkyl oder Aryl schmelzbare Thermoplaste sind. Durch Mischpolykondensation von Salzen der Quadratsäure mit Diaminen (Squaraten) mit Nylonsalzen wurden Mischpolyamide dargestellt.

Werden dagegen die Quadratsäureester als Ausgangsverbindungen eingesetzt, so erhält man die zu (1) und (2) isomeren 1,2-Polyamide [(3) und (4)].



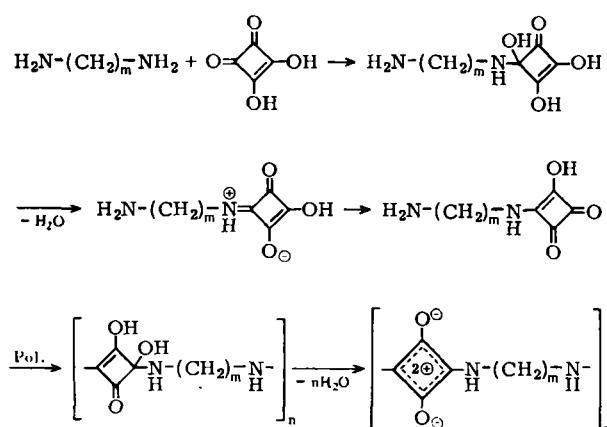
(3), m = 1 oder 2



(4), m = 6,8 oder 10; R = H, Alkyl oder Aryl

Die Eigenschaften beider Polyamidgruppen wurden durch thermogravimetrische Messungen und Bestimmung der Staudinger-Indices charakterisiert.

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen und durch Isolierung von Zwischenverbindungen wurde die Bildung von (2), R = H, verfolgt. Die angegebenen Vorstellungen über



den Reaktionsablauf werden durch Untersuchungen der Bildungsweise monomerer Modellverbindungen und durch Isolierung der monomeren Zwischenverbindungen bestätigt.

[*] Dipl.-Chem. J. Gauger und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

Herstellung von Block- und Ppropfcopolymeren auf anionischem Weg

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

Mit anionischen Verfahren synthetisierten wir eine Reihe reiner Block- und Ppropfcopolymere, in denen stereospezifische Poly-1,4-cis-isoprenblöcke oder -seitenäste mit entsprechenden Bauelementen aus ataktischen Vinylpolymeren kombiniert sind.

In diesem Zusammenhang testeten wir auch die Fähigkeit end- oder seitenständig in Polymermoleküle eingebauter Vinylsilyl-Gruppen und α -substituierter *p*-Vinylphenyl-Gruppen zur Bildung von Radikal-anionen sowie deren Verwendbarkeit für Ppropf- und Blockreaktionen.

Außerdem wurde eine einfache Methode zur Herstellung von besonders interessanten Block- und Ppropfcopolymeren entwickelt, in denen organische – gegebenenfalls auch stereospezifisch aufgebauten – Polymermoleküle über hydrolysestabile Si-C-Bindungen mit Methylpolysiloxanblöcken oder -seitenästen kovalent verknüpft sind. Hierzu wurden organische Polymermoleküle mit end- oder seitenständigen Natrium- oder Kaliumsilanolatgruppen als makromolekulare Starter für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt. Organische Polymermoleküle mit seitenständigen Silanolgruppen wurden durch Copolymerisation von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol mit Vinylmonomeren erhalten. Silanol-Endgruppen tragende Polystyrol- oder Poly-1,4-cis-isoprenmoleküle gewannen wir durch Abbruch der entsprechenden „lebenden“ Polymeren mit *n*-Butoxydimethylchlorsilan und anschließende hydrolytische Abspaltung der *n*-Butoxy-Schutzgruppen.

Beim Aufbau von Ppropfcopolymeren nach den hier beschriebenen Verfahren kann man durch Wahl der Rückgratpolymeren vorherbestimmen, ob Produkte mit statistischer oder regelmäßiger Anordnung der Ppropfungsstellen entstehen.

[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. W. Behr
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Hochpolymeren

Von G. Hirsch (Vortr.) und G. Rehage [*]

Mit einer nach dem stationären Meßprinzip arbeitenden Apparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren unterhalb und oberhalb der Einfriertemperatur in einer durchlaufenden Meßreihe bestimmt. Die Untersuchungen von Polymeren mit verschieden starkem polarem Charakter ermöglichen es, Rückschlüsse auf den Wärmeleitungsmechanismus und seine Temperaturabhängigkeit bei amorphen Hochpolymeren zu ziehen. Weitere Untersuchungen an den entsprechenden metallhaltigen oder vernetzten Produkten gaben Auskunft darüber, wie stark durch eine solche Variation die Wärmeleitfähigkeit gegenüber den reinen bzw. den unvernetzten Produkten verändert wird.

Die Messungen zeigten, daß nicht nur das Auftauen der Polymerketten (Einfriertemperatur), sondern auch das Auftauen der Seitengruppen, welches bei tieferen Temperaturen erfolgt, den Wärmetransport in amorphen Hochpolymeren stark beeinflußt. Diese Ergebnisse führen zu einem Wärmeleitungsmodell, nach dem der Wärmetransport durch intermolekulare Wechselwirkungen stattfindet. Dabei müssen neben der thermischen Ausdehnung die Platzwechselmöglichkeiten der Seitengruppen berücksichtigt werden. Die Stärke des Wärmestromes wird durch Zahl und Intensität der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Diese werden zunehmend verstärkt, wenn durch das Auftauen der Seitengruppen Platzwechsel vorkommen. Durch das Auftauen der Hauptketten im Polymergefüge werden weitere Wechselwirkungen möglich. Sie führen jedoch nicht zu einer zusätzlichen Verstärkung des Wärmetransportes, da die konkurrierende Wirkung der thermischen Ausdehnung, welche die Wechselwirkungen und damit auch die Auswirkungen der Platzwechsel abschwächt, stärker zur Geltung kommt. Ein zusätzlicher Einfluß auf die Intensität des Wärmetransportes ist durch den verschiedenen starken polaren Charakter der einzelnen Polymeren gegeben, da für die Wechselwirkungskräfte dementsprechend unterschiedliche Abstandsge setze gelten. Aus der Überlagerung all dieser Einflüsse läßt sich ein Temperaturverlauf für die Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer ableiten, der mit den Meßergebnissen gut übereinstimmt.

[*] Dr. G. Hirsch [**] und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-chemisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A

[**] Neue Adresse: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen

Die Anregung der Kristallisation von Polymeren durch hochmolekulare Keimbildner

Von M. Hoffmann [*]

Einige schlecht kristallisierende Polymere lassen sich durch inniges Zumischen von wenigen Prozenten eines chemisch nahezu gleichen, aber gut kristallisierenden Polymeren zu schnellerer und stärkerer Kristallisation anregen. So erhöhen beispielsweise 6 % des schnell kristallisierenden Polychloroprens Neoprene HC bei 20 °C die dilatometrisch gemessene Kristallisationsgeschwindigkeit des langsam kristallisierenden Polychloroprens Neoprene W auf das 20-fache und den maximal erreichbaren Kristallisationsgrad auf das 4,5-fache. Untersuchungen bei mehreren Temperaturen zeigen ferner, daß der Schmelzpunkt der Mischung 13 °C höher liegt als der des langsam kristallisierenden Polychloroprens und daß die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit geringer ist als die von ungemischten Polychloroprenen. Bei 22 °C ist die Halbwertszeit der Kristallisation dem Quadrat der Konzentration des zugesetzten „Keimbildners“ umgekehrt proportional, während die Erhöhung des Kristallisationsgrades der Wurzel aus dieser Kon-