

Neuere Ergebnisse der Reaktionskinetik anionischer Polymerisationsreaktionen

Von L. L. Böhm, B. J. Schmitt und G. V. Schulz (Vortr.)^[*]

In polaren Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran) existiert die polymerisationsaktive Endgruppe des Polystyryl-natriums in drei charakteristischen Formen: dem freien Anion, dem solvatgetrennten Ionenpaar und dem Kontaktionenpaar. Bei Änderungen der Temperatur verschieben sich die Gleichgewichte zwischen den drei Formen; Zusatz eines Natriumsalzes (z. B. Natriumtetraphenylborat) ändert den Dissoziationsgrad. Durch Messung der Leitfähigkeit und der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natriumionenkonzentration kann man für jedes Lösungsmittel folgende Parameter bestimmen:

1. Enthalpie- und Entropiedifferenz zwischen den beiden Formen des Ionenpaares;
2. Enthalpie und Entropie der elektrolytischen Dissoziation;
3. Aktivierungsenergie und -entropie der Addition für alle drei Formen der aktiven Endgruppe.

Die extrem starke Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel und ihre anomale Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich mit diesen Parametern zwanglos und quantitativ erklären.

[*] L. L. Böhm, B. J. Schmitt und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

Mikroseparation von Phasen in gequollenen Gelen und ihre Verfolgung mittels Lichtstreuung

Von K. Dušek und B. Sedláček (Vortr.)^[*]

Die Wechselwirkung von Poly(äthylenglykolmonomethacrylat), das mit Poly(äthylenglykoldimethacrylat) vernetzt war, und n-Butanol wurde durch Lichtstreuungsmessungen untersucht. Die gequollenen und homogenen Gele enthalten geringe Konzentrationen heterogener Bereiche mit einem Durchmesser $> 3 \mu\text{m}$. Mit fallender Temperatur tritt im Innern des Gels Phasentrennung auf (Mikrosynäresis), und es werden Tropfen mit einem Durchmesser von $\approx 0,15 \mu\text{m}$ gebildet.

Diese Größenordnung stützt die Vorstellung, daß die Größe der gebildeten Teilchen durch die Kontraktionskraft des deformierten Netzwerkes und durch die Wechselwirkungsenergie zwischen gequollenem Gel und n-Butanol bestimmt wird.

[*] Dr. K. Dušek und Dr. B. Sedláček
Institut für makromolekulare Chemie
Tschechische Akademie der Wissenschaften
Prag (Tschechoslowakei)

Über die Kombinationsreaktion bei der thermischen Zersetzung aliphatischer Azoverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff.

Käfigreaktion und gekreuzter Abbruch

Von W. Vogt^[*]

Beim thermischen Zerfall von Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) entsteht durch Kombination der zunächst gebildeten 2-Cyanoisopropylradikale stets eine gewisse Menge an Tetramethylbernsteinsäuredinitril. Je nachdem, ob beide Radikale, die sich vereinigen, aus demselben Molekül oder aus zwei verschiedenen Molekülen AIBN stammen, spricht man von primärer oder gekreuzter Kombination (oder Abbruchreaktion). Die Theorie vom Käfigeffekt erlaubt die Aussage, daß die primäre Kombination durch die Anwesenheit eines Radikalfängers viel weniger gestört wird als die gekreuzte Kombination.

Uns interessierte die Frage, ob bei Anwesenheit von Sauerstoff, der ein besonders wirksamer Radikalfänger ist, überhaupt noch eine gekreuzte Kombination vorkommt.

Zur Klärung dieser Frage haben wir ein Gemisch von Tetramethyl-azoacetonitril (=AIBN) und Tetraäthyl-azoacetonitril in Gegenwart von Sauerstoff zersetzt und das in diesem System nur durch gekreuzte Kombination entstehende 2,2-Dimethyl-3,3-diäthylbernsteinsäuredinitril durch quantitative Gaschromatographie bestimmt. Analog wurde 2,2-Dimethyl-2',2'-diäthyl-azoacetonitril umgesetzt und die Reaktionsprodukte auf Tetramethyl- und Tetraäthylbernsteinsäuredinitril geprüft.

Die Versuche wurden bei 90 °C, etwa 1 atm Sauerstoffdruck und mit einer Gesamtkonzentration der Azoverbindungen von etwa 0,1 mol/l durchgeführt. Die bei den verwendeten Lösungsmitteln angeführten Zahlen bedeuten die gefundenen maximalen Werte für die gekreuzte Kombination, und zwar in Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der zersetzten Azoverbindungen: Benzol ($<1\%$); Toluol ($<0,6\%$); n-Propylacetat ($<0,5\%$); Dioxan ($<0,3\%$); Cyclohexan ($<0,1\%$); Methylmethacrylat ($<0,1\%$).

[*] Dr. W. Vogt
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 28

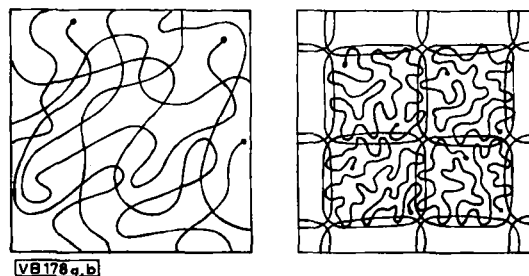
Knäeldurchdringung und Struktur im aggregierten Zustand

Von B. Vollmert (Vortr.) und H. Stutz^[*]

Durch Copolymerisation von Acrylsäurebutylester mit geringen Mengen Acrylsäurehydroxybutylester wurden Polymere mit freien OH-Gruppen und durch Copolymerisation von Acrylsäurebutylester mit geringen Mengen von Acrylsäureisocyanatoäthylester wurden Polymere mit freien NCO-Gruppen dargestellt. Beide Polymere, in solchen Verhältnissen in Lösung (bei verschiedenen Polymerkonzentrationen und verschiedener OH- und NCO-Konzentration längs der Ketten) miteinander vermischt, daß die funktionellen Gruppen jeweils im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vorlagen, gaben Umsätze bis maximal 16%. Daraus wurde geschlossen, daß sich Polymerknäuel in konzentrierten Lösungen und Gelen nur in relativ schmalen Randzonen an der Oberfläche gegenseitig durchdringen.

Die konsequente Anwendung dieser Ergebnisse bedingt eine Korrektur unserer Vorstellungen über die Kautschukelastizität und den Glaszustand. Als Beispiel wird die Struktur des schlagfesten Polystyrols diskutiert.

Nach der klassischen Theorie (P. Flory) sollten intramolekulare Vernetzungen keinen Einfluß auf den Quellungsgrad und die mechanischen Eigenschaften von Gelen haben (Abb. links).



Gemäß dem Strukturmodell des Gels aus individuellen Knäueln (Abb. rechts) sollten dagegen intramolekulare Vernetzungen auf die mechanischen Eigenschaften von Gelen einen ähnlichen Einfluß haben wie intermolekulare Vernetzungen.

Durch Vernetzungsversuche mit unserem A-B-Polymeresystem (OH-Gruppen im Polymer A und COCl-Gruppen im Polymer B) konnte der Einfluß der inter- und intramoleku-

alen Vernetzungen getrennt untersucht werden. Es zeigte sich, daß der E-Modul von nur intermolekular vernetzten Gelen erheblich niedriger ist als der von Gelen mit zusätzlichen intramolekularen Vernetzungen. Bei gleichbleibender Gesamtzahl von Vernetzungsstellen steigt der E-Modul mit steigendem Anteil an intramolekularen Vernetzungen.

Wie analytische Bestimmungen ergaben, beträgt der Anteil an intramolekularen Vernetzungen in Übereinstimmung mit dem Modell der sich nicht durchdringenden Knäuel 70% bis 80%. Es gibt keinen experimentellen Hinweis für das Vorhandensein mechanischer Kettenverschlingungen.

Die bisher dafür angeführten Argumente sind durch die beschriebenen Versuche hinfällig geworden.

[*] Prof. Dr. B. Vollmert und Dipl.-Chem. H. Stutz
Polymer-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Untersuchungen zur epitaktischen und topotaktischen Polymerisation von Trioxan und Tetroxan [**]

Von A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer und
G. Wegner (Vortr.)[*]

Obwohl die Entstehung von Polyoxymethylen (POM) aus kristallinem Trioxan eines der ersten Beispiele für Polymerisationen im festen Zustand war, sind bis heute der Mechanismus der Polymerisation und die Morphologie der entstehenden Polymerisate weitgehend ungeklärt. Das gleiche gilt für die Polymerisation von Tetroxan, das ebenfalls im festen Zustand in Polyoxymethylen übergeführt werden kann.

Wir haben Einkristalle von beiden Monomeren durch Einwirkung von γ -Strahlen, durch Zugabe von Bortrifluoridäther und durch langsame Sublimation von Monomerem polymerisiert. Die entstandenen Polymerisate wurden durch Röntgenweit- und Röntgenkleinwinkelstreuung sowie elektronenmikroskopisch untersucht.

Röntgenweitwinkelaufnahmen der Polymeren aus Trioxan ergeben unabhängig von der Polymerisationsmethode stets gut orientierte Faserdiagramme mit ausgeprägter Zwillingsbildung. Die Kleinwinkelstreuung an diesen Proben zeigt keine Langperiode, was für einen Aufbau aus gestreckten Ketten parallel zur Faserachse spricht. Unter dem Elektronenmikroskop erkennt man wohlgeordnete Fibrillen, die Zwillingsstruktur kann jedoch nicht sichtbar gemacht werden. Bei der Polymerisation von kristallinem Tetroxan erhält man eine andere morphologische Struktur. Röntgenweitwinkelaufnahmen der durch γ -Strahlen zwischen 60 und 100 °C polymerisierten Proben zeigen, daß bei 60 °C nur sehr wenige, zwischen 80 und 100 °C aber keine Zwillinge mehr gebildet werden. Kleinwinkelaufnahmen ergeben eine mit der Reaktionstemperatur zunehmende Langperiode. Unter dem Elektronenmikroskop erkennt man, daß die durch diese Methode erzeugten Fibrillen von POM eine lamellare Querstruktur haben. Daraus und aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsmessungen ergibt sich, daß hier eine Struktur mit gefalteten Ketten vorliegt.

Wird Tetroxan durch Einwirkung von Bortrifluoridäther oder durch langsame Sublimation polymerisiert, so werden regelmäßig geformte, hexagonale Lamellen mit ausgeprägten Wachstumsspiralen gebildet. Einige Anzeichen sprechen dafür, daß hier eine epitaktische Polymerisation vorliegt. Gründe für die unterschiedliche Struktur und Morphologie von POM aus Trioxan und Tetroxan lassen sich vor allem anhand der unterschiedlichen Gitterstrukturen der beiden Monomeren diskutieren.

[*] Dipl.-Chem. A. Munoz-Escalona, Prof. Dr. E. W. Fischer und Dr. G. Wegner
Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[**] Diese Verbindung ist nach den IUPAC-Regeln B-1.1 und B-1.3 als Tetroxocan zu bezeichnen.

Lösungseigenschaften von statistischen Copolymeren aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat

Von W. Wunderlich[*]

An chemisch einheitlichen, statistischen Copolymeren aus Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylacrylat (BA) wurden Viskositäts- und Streulichtmessungen durchgeführt. Im guten Lösungsmittel Chloroform zeigen die Copolymeren im Zusammensetzungsbereich $79,5 \geq [\text{MMA}] \geq 20,5$ Gew.-% eine einheitliche Beziehung zwischen Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht (M), die etwa zwischen der von PMMA und PBA liegt. Es gilt: $[\eta] = 4,2 \cdot 10^{-3} M^{0,8} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$, $T = 20^\circ \text{C}$. Im mäßigen Lösungsmittel Aceton liegt die $[\eta]$ -M-Funktion für MMA/BA = 56/44 Gew.-% über der von PMMA und der von PBA. Ebenso verhalten sich die A_2 -Werte [1]. Nach Gleichungen von Stockmayer-Fixman, Burchard sowie Kurata et al. wurden aus der Molekulargewichtsabhängigkeit von A_2 und $[\eta]$ die Einflüsse der Längs- und der Querkraft („short-range“ und „long-range“ interactions) auf die gemessene Abhängigkeit von $[\eta]$ und A_2 von der Zusammensetzung abgeschätzt. Dabei ergab sich, daß die Längskräfte dem Mittelwert aus den Werten für die beiden Comonomeren entsprechen, während die Querkraft erheblich über denen der entsprechenden Homopolymeren liegen. Die Erhöhung der Viskositätszahl und von A_2 bei den statistischen Copolymeren kann als Folge intramolekularer Unverträglichkeit verstanden werden.

[*] Dr. W. Wunderlich
Röhm & Haas GmbH
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

[1] A_2 ist der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes.

Strukturuntersuchungen an partiell-kristallinem Polyäthylen und Äthylen-Propylen-Copolymeren

Von P. Zugenmaier (Vortr.) und H.-J. Cantow[*]

Die Kristallstruktur von schmelz- und lösungskristallinem Polyäthylen sowie von Äthylen-Propylen-Copolymeren wurde durch Röntgenbeugung untersucht. Ausgehend von extrem langsam aus der Schmelze kristallisiertem, linearem Polyäthylen wurden Reflexe im gesamten Winkelbereich beobachtet. Die bisher unbekannten Reflexe wurden mit einem neuen Verfahren indiziert, das gleichzeitig gestattet, die Gitterparameter sehr genau zu ermitteln.

Die Reflexintensitäten wurden für ein einfaches Polyäthylenmodell berechnet. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Reflexintensitäten verschieden kristallisierter und mit rauchender Salpetersäure behandelter Proben aus Homo- und Copolymeren lieferte folgende Ergebnisse:

1. Der Winkel zwischen der Ebene, in der das Kohlenstoffrückgrat der Polymerkette liegt, und dem Gittervektor α beträgt bei hochgetempertem, linearem Polyäthylen $\delta = 45 \pm 1^\circ$. Der Winkel δ ist in der Nähe der Falten, also an der Kristallitoberfläche, kleiner als im Innern des kristallinen Bereichs. Diese Verkleinerung ist durch Spannungen bei der Rückfaltung der Ketten bedingt.
2. Innerhalb des kristallinen Bereichs konnten bei Homo- und Copolymeren keine Methylseitengruppen gefunden werden.
3. Die Unordnungsfunktion, die die Abweichungen der Atome von ihrer Ideallage beschreibt, ist anisotrop. Die Größe der Anisotropie hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. Bei Copolymeren konnte ein Einfluß der Spannungen auf die Unordnungsfunktion nachgewiesen werden.

[VB 178]

[*] Dipl.-Physiker P. Zugenmaier und Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31