

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

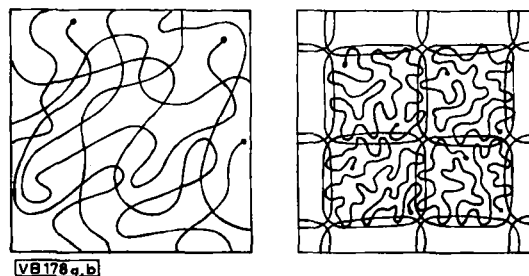
Knäeldurchdringung und Struktur im aggregierten Zustand

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-