

aktionen ablaufen: Einmal entstehen in einer Cycloaddition mit dem Floryschen Diradikal als Zwischenprodukt *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclobutan, zum anderen bilden zwei Styrolmoleküle das von Mayo formulierte instabile Diels-Alder-Addukt, das drei Folgereaktionen eingehen kann: 1. Durch Anlagerung eines weiteren Styrolmoleküls entstehen Trimere. Diese Reaktion überwiegt bei hohen Monomerkonzentrationen. 2. Durch Wanderung eines H-Atoms stabilisiert sich das Addukt zum 1-Phenyltetralin. 3. Ein H-Atom wird auf ein drittes Styrolmolekül übertragen, so daß zwei Monoradikale entstehen. Diese Reaktion findet in relativ geringem Ausmaß statt^[5].

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen zur Oligomerenbildung stehen im Einklang mit den Untersuchungen zur thermischen Polymerisation^[3]. Die Überlegungen von Brown^[4] werden diskutiert.

[*] Dr. K. Kirchner und Dipl.-Chem. K. Buchholz
Dechema-Institut
6 Frankfurt/M. 97, Postfach 970146

- [1] F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 90, 1289 (1968).
- [2] D. J. Stein u. H. Mosthaf, Angew. makromolekulare Chem. 2, 39 (1968).
- [3] K. Kirchner, Makromolekulare Chem. 128, 150 (1969).
- [4] W. G. Brown, Makromolekulare Chem. 128, 130 (1969).
- [5] K. Kirchner u. K. Buchholz, Angew. makromolekulare Chem., im Druck.

Lichtstreuung an verzweigten Systemen

Von Walter Burchard (Vortr.), Kanji Kajiwara und Beate Pfannemüller [*]

Die Deutung der Lösungseigenschaften verzweigter Makromoleküle stößt aus zwei Gründen auf Schwierigkeiten. Aufgrund der Bildungsbedingungen entstehen Produkte

- a) mit außerordentlich breiten Molekulargewichtsverteilungen (M_w/M_n ca. 200 bis 1000) und
- b) mit einer Vielzahl von Isomeren.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man sich in letzter Zeit mit der Chemie und der Theorie der einheitlichen und definiert verzweigten Makromoleküle — Stern- und Kammpolymeren — beschäftigt. Nach Good^[1] sowie Gordon^[2] lassen sich aber auch die Eigenschaften statistisch verzweigter Ketten mit „Erzeugenden Funktionen“ vorausberechnen. Derartige Funktionen erzeugen von selbst die erforderlichen breiten Molekulargewichtsverteilungen mit den dazugehörigen Isomerenverteilungen. Zur Aufstellung der Funktionen müssen lediglich die Wahrscheinlichkeiten bekannt sein, mit denen die reaktionsfähigen Gruppen einer polyfunktionellen Grundeinheit reagiert haben. Gordon konnte damit verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichts und des mittleren quadratischen Trägheitsradius berechnen.

Nach Verallgemeinerung der Erzeugenden Funktionen gelang es, einen Ausdruck abzuleiten, der neben den bereits bekannten Mittelwerten auch die Berechnung der Streufunktionen für Licht- und Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt, wobei die Kettensteifheit berücksichtigt werden kann^[3].

Es werden vier Beispiele diskutiert:

1. Die polyfunktionelle Homo-Polykondensation.
2. Die Cokondensation von trifunktionellen mit bifunktionalen Monomereinheiten vom Typ $A-\begin{smallmatrix} A \\ | \\ A \end{smallmatrix}$ und $A-A$ (Stockmayer-Modell).
3. Die Kondensation von trifunktionellen Monomereinheiten vom Typ $A-\begin{smallmatrix} B \\ | \\ C \end{smallmatrix}$, wobei A mit B und C reagieren kann, nicht aber B mit C oder gleichartige Gruppen miteinander (French-Erlander-Modell).
4. Die Cokondensation von $A-\begin{smallmatrix} B \\ | \\ C \end{smallmatrix}$ mit $A-B$, wobei wieder

A mit B und C reagieren kann und alle anderen Möglichkeiten ausgeschlossen sind.

Die Beispiele 1 und 2 ergeben in der Zimm-Auftragung Geraden und deuten auf die gleiche Winkelabhängigkeit wie bei linearen Ketten. Bei Typ 3 erhält man jedoch stark aufwärts gekrümmte Kurven, während Typ 4 je nach Reaktionsbedingungen alle Zwischenformen zwischen dem Stockmayer- und dem French-Erlander-Modell zeigen kann.

Die Modelle 2 bis 4 werden auf Streulichtmessungen an Amylopektintricarbanilat angewendet. Die Ergebnisse lassen sich am besten durch Modell 4 beschreiben.

[*] Doz. Dr. W. Burchard, Dr. K. Kajiwara und Dr. B. Pfannemüller
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] I. J. Good, Proc. Cambridge philos. Soc. 45, 360 (1949).

[2] M. Gordon, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 268, 240 (1962).

[3] K. Kajiwara, W. Burchard u. M. Gordon, British Polymer J. 2, 110 (1970).

Segmentbeweglichkeit in Polyäthylenterephthalat nach NMR-Messungen

Von Uwe Eichhoff (Vortr.) und Hans Gerhard Zachmann [*]

Das Auftauen der Segmentbeweglichkeit äußert sich im NMR-Spektrum partiell kristalliner Hochpolymerer in einem verstärkten Abfall der Linienbreite und des zweiten Moments im Temperaturbereich des Glasübergangs sowie im Auftreten einer schmalen Komponente.

Bei Polyäthylenterephthalat findet man unabhängig von der thermischen Vor- und Nachbehandlung ein Maximum der Übergangstemperatur bei Kristallisationstemperaturen von 200–220 °C. Es lässt sich aufgrund von Röntgenmessungen zeigen, daß bei diesen Temperaturen eine große Anzahl besonders kleiner Kristallite entsteht. Die in den kleinen Kristalliten vorliegenden Verspannungen sind für das Maximum der Übergangstemperatur verantwortlich.

Es wird ein Trennverfahren für die Komponenten des Spektrums angegeben, das die Bestimmung des richtigen Absolutwertes des beweglichen Anteils, frei von experimentellen Einflüssen, gestattet. Durch Subtraktion des beweglichen Anteils von dem durch Dichtemessungen bestimmten nichtkristallinen Anteil ergibt sich der unbewegliche nichtkristalline Anteil. Er hat bei Kristallisationstemperaturen von 200 bis 220 °C ein Maximum. In Übereinstimmung mit der Deutung des Maximums der Übergangstemperatur muß man annehmen, daß bei diesen Temperaturen durch die Kristallisation Verspannungen entstehen, die ein Auftauen der Segmentbeweglichkeit in diesen Bereichen auch bei hohen Temperaturen verhindern. Werden die Proben nach der Kristallisation in deuteriertem Aceton gequollen, so verschwindet dieses Maximum.

Durch Berechnung der Linienform der Spektren und Vergleich mit den Messungen läßt sich zeigen, daß bis zum Beginn des Glasübergangs bereits alle CH_2 -Gruppen behindert rotieren. Oberhalb des Glasübergangs beginnt zunächst eine Rotation der Benzolringe in den nichtkristallinen Bereichen, die bei weiterer Erhöhung der Temperatur in eine mikro-brownsche Bewegung der Kettensegmente übergeht.

[*] Dr. U. Eichhoff und Dr. H. G. Zachmann
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jacob-Welder-Weg 15

Untersuchungen zur Sequenzlängenverteilung von Copolymerisaten aus α -Methylstyrol und Butadien

Von K. F. Elgert (Vortr.), E. Seiler und Horst Friebohl [*]

Die Butyllithium-initiierte Copolymerisation von α -Methylstyrol (A) und Butadien (B) in THF bei -75 °C wird durch die Copolymerisationsparameter $r_A = 0.017$ und $r_B = 2.8$ beschrieben. Die Sequenzlängenverteilung wurde durch 220-