

Über reversibel vernetzte und verzweigte makromolekulare Verbindungen

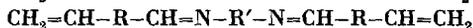
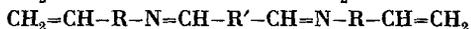
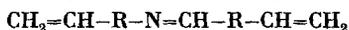
3. Mitt.*) Darstellung und Copolymerisation Divinyl-Schiff'scher Basen mit Styrol**

Von H. RINGSDORF*** und G. GREBER

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Umsetzung von aldehyd- bzw. aminogruppenhaltigen Vinylverbindungen miteinander bzw. mit Diaminen oder Dialdehyden wurden eine Reihe Divinyl-Schiff'scher Basen entsprechend den folgenden Formeln dargestellt:

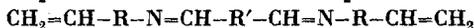
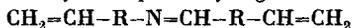


Diese Divinyl-Schiff'schen Basen wurden mit Styrol und Methacrylsäuremethylester copolymerisiert. Abhängig vom Umsatz entstehen hierbei verzweigte oder vernetzte Copolymerisate, in denen die Verzweigungs- bzw. Vernetzungsbrücken von $-\text{CH}=\text{N}$ -Gruppen gebildet werden. Die Verzweigungen werden durch Bestimmung der HUGGINS'schen Konstante und durch Abnahme des Verhältnisses $\bar{M}_{\text{visk}}/\bar{M}_{\text{osm}}$ nachgewiesen.

Die über $-\text{CH}=\text{N}$ -Brücken verzweigten und vernetzten Makromoleküle sind äußerst säureempfindlich. Sie werden durch verdünnte Säuren quantitativ in ihre „primären Moleküle“ gespalten. Die Spaltung ist reversibel, und eine erneute Verknüpfung der primären Moleküle mit Dialdehyden bzw. Diaminen ist möglich.

SUMMARY:

Vinyl monomers containing aldehyde or amino groups were reacted with each other, or with diamines or dialdehydes respectively to give "Divinyl-Schiff bases" of the formula:



These Schiff bases were copolymerized with styrene and methyl methacrylate. Dependent on the conversion insoluble cross-linked or soluble branched copolymers were formed which contained $-\text{CH}=\text{N}$ -cross-links. Evidence for the branching of the soluble polymers was obtained by measurements of the HUGGINS' constant and by a decrease of the $\bar{M}_{\text{visc}}/\bar{M}_{\text{osm}}$ -values.

The cross-links ($-\text{CH}=\text{N}-$) were extremely sensitive to acid and were readily and quantitatively cleaved by dilute acids. The "primary molecules" could be cross-linked again by reaction with dialdehydes or diamines, respectively.

*) 2. Mitt. vgl. H. RINGSDORF und G. GREBER, Makromolekulare Chem. **31** (1959) 27.

) Auszugsweise vorgetragen anlässlich des Erweiterten Makromolekularen Kolloquiums in Freiburg im März 1958; vgl. H. RINGSDORF und G. GREBER, Angew. Chem. **70 (1958) 317.

***) Auszug aus der Dissertation H. RINGSDORF, Freiburg i. Br. 1958.

A. Einleitung

Die Bedeutung, die den Problemen der Molekülverzweigung und Molekülvernetzung makromolekularer Verbindungen zukommt, geht aus der Vielzahl von Publikationen hervor, die diesem Arbeitsgebiet gewidmet sind. Erwähnt seien hier nur eine Reihe von meist neueren Arbeiten, die sich mit dem Verzweigungsproblem bei Polystyrol¹⁾, synthetischem Kautschuk²⁾, Polymethacrylsäuremethylester³⁾, Polyvinylacetat⁴⁾, Polyacrylnitril⁵⁾, Polyestern⁶⁾, Polymethylsiloxanen⁷⁾ und Polyäthylen⁸⁾, sowie dem Vernetzungsproblem bei Polystyrol⁹⁾ und Polymethacrylsäuremethylester¹⁰⁾ befassen.

- ¹⁾ C. D. THURMOND und B. H. ZIMM, *J. Polymer Sci.* **8** (1952) 477; L. H. CRAGG und J. A. MANSON, *J. Polymer Sci.* **9** (1952) 265; G. V. SCHULZ, G. HENRICI und S. OLIVÉ, *Z. Elektrochem.* **60** (1956) 296; W. HAHN, W. MÜLLER und R. V. WEBBER, *Makromolekulare Chem.* **21** (1956) 131; Y. MORI, Y. MINOURA und M. IMOTO, *Makromolekulare Chem.* **25** (1957) 1; I. G. SOBOLOW, N. V. MAKLETSOWA und S. S. MEDWEDEW, *Colloid J. (russ.)* **19** (1957) 619; W. R. KRIGBAUM und Q. A. TREMENTOZZI, *J. Polymer Sci.* **28** (1958) 295; J. A. MANSON und L. H. CRAGG, *Canad. J. Chem.* **36** (1958) 858;
- ²⁾ D. J. POLLOCK, L. J. ELYASH und T. W. DEWITT, *J. Polymer Sci.* **15** (1955) 335; A. S. NARIKOW und F. S. TOLSTUTHINA, *Colloid J. (russ.)* **19** (1957) 599; J. Y. PODDUBNYI und F. G. EHRENBURG, *J. Polymer Sci.* **29** (1958) 605.
- ³⁾ C. WALLING, *J. Amer. chem. Soc.* **67** (1945) 441; L. TROSSARELLI und G. SAINI, *Atti Acad. Scienze de Torino* **90** (1956) 419; G. SMETS und J. SCHMETS, *Bull. Soc. chim. Belge* **62** (1953) 358; A. R. SCHULTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **80** (1958) 1854; M. HOFFMANN, *Makromolekulare Chem.* **24** (1957) 222, 245.
- ⁴⁾ O. L. WHEELER, E. LAVIN und R. N. CROZIER, *J. Polymer Sci.* **9** (1952) 157; L. M. HOBBS, V. C. LONG, S. C. KOTHARI und G. C. SUTARIA, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 123; J. T. CLARKE, *Kunststoffe-Plastics* **2** (1956) 151; F. PATAT und J. A. POTCHINKOV, *Makromolekulare Chem.* **23** (1957) 54; H. G. ELIAS und F. PATAT, *Makromolekulare Chem.* **25** (1957) 13.
- ⁵⁾ A. HUNNYAR und E. ROTH, *Faserforsch. u. Textiltechn.* **8** (1957) 99, 143.
- ⁶⁾ H. BATZER, *Makromolekulare Chem.* **12** (1954) 145.
- ⁷⁾ A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* **17** (1955) 379; F. P. PRICE, S. G. MARTIN und J. P. BIANCHI, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 41.
- ⁸⁾ I. HARRIS, *J. Polymer Sci.* **8** (1952) 353; M. J. ROEDEL, W. M. O. BRYANT, R. C. VOTER, C. A. SPERATI, W. A. FRANTA, H. W. STARKWEATHER jr., F. W. BILLMEYER und J. K. BEASLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **75** (1953) 6110, 6113, 6118, 6123, 6127; D. E. KLINE, J. A. SAUER und A. E. WOODWARD, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 455; A. SCHLEGEL, *Kunststoffe-Plastics* **4** (1957) 7; CARLO MUSSA, *J. Polymer Sci.* **20** (1956) 223; Q. A. TREMENTOZZI, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 187; **23** (1957) 887.
- ⁹⁾ H. STAUDINGER und W. HEUER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67** (1934) 1164; H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68** (1935) 1618; A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* **11** (1953) 513; R. N. HAWARD und W. SIMPSON, *J. Polymer Sci.* **18** (1955) 440; F. H. WINSLOW und W. MATREYEK, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 315; A. R. SCHULTZ, P. J. ROTH und G. B. RATHMANN, *J. Polymer Sci.* **22** (1956) 495; B. J. COLLYNS, J. F. FOWLER und J. WEISS, *Chem. and Ind.* **1957**, 54, 209.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten lassen sich mit Hilfe der für vernetzte und verzweigte Makropolymerer aufgestellten Theorien¹¹⁾ die Verzweigungsparameter bzw. die Vernetzungsdichten zwar abschätzen, jedoch nicht quantitativ und absolut bestimmen. Um diesen Problemen auf experimentellem Weg näher zu kommen, bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten an. Einmal die Darstellung verzweigter bzw. vernetzter Produkte bekannter Konstitution, welche es dann analog der niedermolekularen Chemie direkt ermöglichen, den Zusammenhang zwischen der Struktur der Makromoleküle und ihren physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung wurden vor allem in den Arbeiten über Pfropfpolymerisate von R. K. GRAHAM¹²⁾, H. W. MELVILLE, F. W. PEAKER und R. L. VALE durchgeführt¹³⁾. Der zweite Weg besteht in der Möglichkeit, verzweigte und vernetzte Makromoleküle geeigneter Konstitution in ihre „primären Moleküle“*) spalten und diese in Lösung untersuchen zu können, um so z. B. festzustellen, bei welchem Vernetzungsgrad Unlöslichkeit eintritt und wie groß die einzelnen Vernetzungsbrücken bzw. Verzweigungsäste sind.

Die Überführung vernetzter Produkte in lösliche Anteile gelang erstmals D. L. GODDARD und L. MICHAELIS¹⁴⁾ bei der reduktiven Aufspaltung der Disulfidgruppen des Keratins. Eine Übertragung dieser Reaktion auf synthetische Makromoleküle wurde mehrfach versucht¹⁵⁾, so auch von T. ALFREY und M. BERDICK¹⁶⁾ an Copolymerisaten von Vinyl-

¹⁰⁾ C. WALLING, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 441; S. LOSHAEK und T. G. FOX, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 3544; S. LOSHAEK, J. Polymer Sci. **15** (1955) 391; W. SIMPSON u. T. HOLT, J. Polymer Sci. **18** (1955) 335; M. GORDON und R. J. ROE, J. Polymer Sci. **21** (1956) 27, 39, 57, 75; R. W. KILB, J. physic. Chem. **62** (1958) 969.

¹¹⁾ P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 3083, 3091, 3096; P. J. FLORY, J. chem. Physics **11** (1943) 521; W. H. STOCKMAYER, J. chem. Physics **11** (1943) 45, **12** (1944) 125; W. KUHN und H. KUHN, Helv. chim. Acta **30** (1947) 1233; W. KUHN, H. KUHN und P. BUCHNER, Ergeb. exakt. Naturwiss. **25** (1951) 1; J. K. BEASLY, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 6118.

¹²⁾ R. K. GRAHAM, J. Polymer Sci. **24** (1937) 367.

¹³⁾ H. W. MELVILLE, F. W. PEAKER und R. L. VALE, Makromolekulare Chem. **28** (1958) 140.

¹⁴⁾ D. R. GODDARD und L. MICHAELIS, J. biol. Chemistry **106** (1934) 605.

¹⁵⁾ E. F. IZARD und P. W. MORGAN, Ind. Engng. Chem. **41** (1949) 617; M. MOCHULSKY und A. V. TOBOLSKY, Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 2155.

¹⁶⁾ T. ALFREY jr. und M. BERDICK, J. Polymer Sci. **11** (1953) 61.

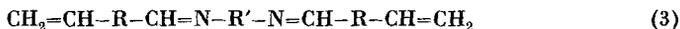
*) Als „primäre Moleküle“ bezeichnet man nach P. J. FLORY jene Makromoleküle, die man erhält, wenn es gelingt, in verzweigten oder vernetzten Polymeren alle Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstellen zu spalten.

acetat und dem Diallylester der Dithioglykolsäure. Wie bekannt ist, wirken Disulfide jedoch bei radikalisch initiierten Polymerisationen als Kettenüberträger bzw. Regler. Die so dargestellten Copolymerisate enthalten daher sowohl über Disulfid- als auch über nicht reduzierbare Sulfidbrücken aufgepfropfte Seitenäste und Endgruppen.

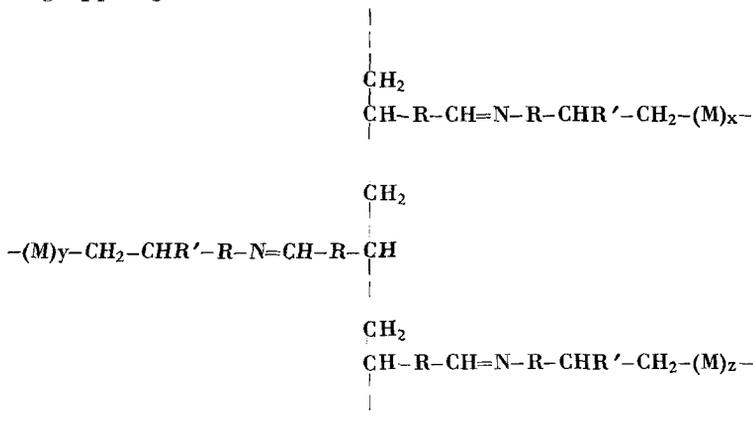
Es war daher von Interesse, vernetzte und verzweigte Makropolymere darstellen zu können, in denen die Verzweigungs- und Vernetzungsstellen von Gruppen gebildet werden, die keinen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf haben und mittels einer einfachen und eindeutig verlaufenden Reaktion quantitativ wieder spaltbar sind.

B. Allgemeiner Teil

Wie schon früher mitgeteilt¹⁷⁾, wurden durch Umsetzung der in der vorstehenden Arbeit¹⁸⁾ beschriebenen aldehyd- bzw. aminogruppenhaltigen Monovinylverbindungen miteinander oder mit Diaminen bzw. Dialdehyden erstmals eine Reihe Divinyl-SCHIFFScher Basen entsprechend den Formeln (1), (2) und (3) dargestellt:



Da die $-\text{CH}=\text{N}$ -Doppelbindung unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht in den Polymerisationsverlauf eingreift^{18,19)}, sind durch Copolymerisation solcher Divinyl-SCHIFFScher Basen mit verschiedenen Monomeren je nach dem Umsatz verzweigte oder vernetzte Polymerisate darstellbar, deren Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstellen durch Azomethingruppen gebildet werden:

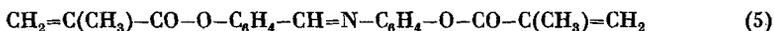


Durch die Säureempfindlichkeit der $-\text{CH}=\text{N}$ -Gruppe lassen sich derartige Polymerisate quantitativ in ihre primären Moleküle spalten, ohne daß strukturverändernde Nebenreaktionen an diesen zu befürchten sind²⁰).

I. Darstellung Divinyl-SCHIFFScher Basen

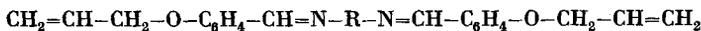
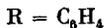
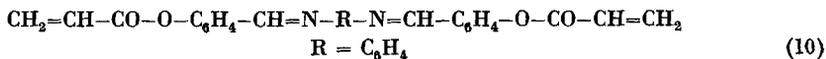
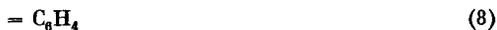
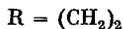
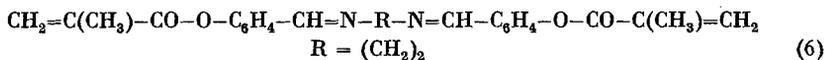
1. Umsetzung von 4-Methacryloxy-benzaldehyd mit 4-Methacryloxy-anilin (vgl. Formel (1))

4,4'-Dimethacryloxy-benzyliden-anilin (4,4'-Dimethacryloxy- α -azastilben) wurde sowohl durch Umsetzung der entsprechenden ungesättigten amino- und aldehydgruppenhaltigen Verbindungen¹⁸) als auch aus dem Dikaliumsalz des 4,4'-Dihydroxybenzyliden-anilins mit Methacrylsäurechlorid dargestellt:



2. Umsetzung von 4-Methacryloxy-, 4-Acryloxy- und 4-Allyloxybenzaldehyd mit Diaminen (vgl. Formel (2))

Die Divinylverbindungen (6)–(9), (10)–(11) und (12)–(14) mit je zwei Azomethinbindungen wurden durch Reaktionen des 4-Methacryloxy-, 4-Acryloxy- und 4-Allyloxybenzaldehyds mit Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Phenylendiamin sowie Benzidin erhalten:



¹⁷) H. RINGSDORF und G. GREBER, Makromolekulare Chem. **25** (1958) 237.

¹⁸) H. RINGSDORF und G. GREBER, Makromolekulare Chem. **31** (1959) 27.

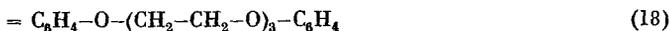
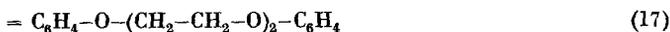
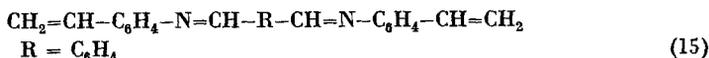
¹⁹) H. KRÄSSIG und H. RINGSDORF, Makromolekulare Chem. **22** (1957) 163.

²⁰) Eine weitere Methode zur Spaltung verzweigter Polymerisate wurde in der Zwischenzeit von L. MINNEMA und A. J. STAVERMAN beschrieben (J. Polymer Sci. **29** (1958) 281). Sie verwendeten Divinyl-diurethan-Verbindungen als Vernetzungskomponenten die mit konz. HBr-Eisessiglösung spaltbar sind.



3. Umsetzung von 4-Aminostyrol (16) mit Dialdehyden (vgl. Formel (3))

Aminostyrol wurde mit Terephthaldialdehyd sowie mit drei Ätherdialdehyden²¹⁾ zu den folgenden Divinyl-SCHIFFSchen Basen umgesetzt (15)–(18):



Alle dargestellten Divinyl-SCHIFFSchen Basen sind farblose bis schwach gelbe gut kristallisierende Substanzen. Sie sind im alkalischen Medium stabil, werden dagegen bereits in der Kälte von verdünnten Säuren momentan unter Rückbildung der freien Aldehyde und der Aminsalze gespalten.

II. Copolymerisation von Styrol mit Divinyl-SCHIFFSchen Basen

1. Untersuchung reversibel vernetzter Polystyrole

Mit Ausnahme der Diallylätherderivate (12)–(14) konnten alle Divinyl-SCHIFFSchen Basen (5)–(18) ohne Komplikationen polymerisiert und mit Styrol, 4-Chlorstyrol und Methacrylsäuremethylester unter Bil-

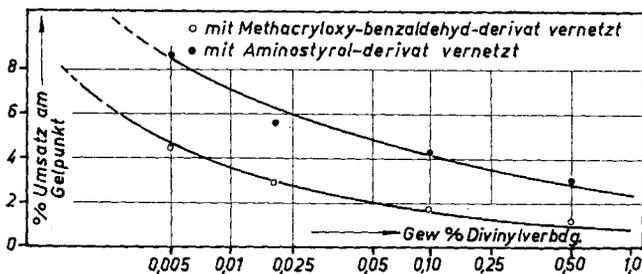


Abb. 1. Abhängigkeit der Polymerisationsumsätze bis zum Gelpunkt von dem Gehalt an Divinyl-SCHIFFScher Base (vgl. Tab. 6, 7)

²¹⁾ G. GREBER, Makromolekulare Chem. 17 (1956) 154.

dung vernetzter, unlöslicher Produkte copolymerisiert werden. Bei der Copolymerisation z. B. mit Styrol in Substanz wurden bei Umsätzen über 5 % schon mit weniger als 0,005 Gew.-% der verschiedenen Divinyl-

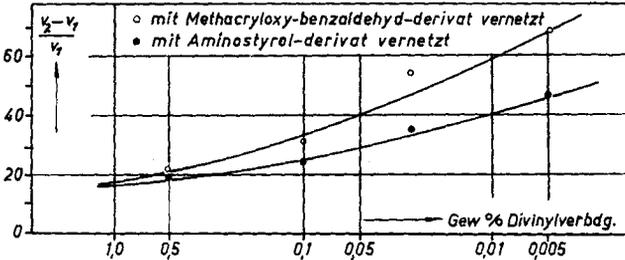
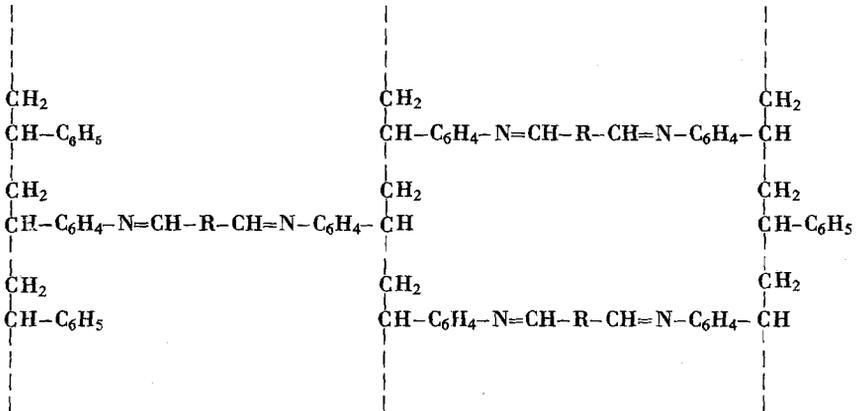


Abb. 2. Abhängigkeit des Quellensvolumens vernetzter Polystyrole von dem Gehalt an Divinyl-SCHIFFScher Base (vgl. Tab. 6, 7)

verbindungen nur noch begrenzt quellbare Polymere erhalten, denen z. B. bei Verwendung von Divinyl-SCHIFFSchen Basen aus 4-Aminostyrol und Dialdehyden als Vernetzungskomponente folgende Struktur zukommt:



R vgl. Formel (15) - (18)

Die Quellungsgrade der vernetzten Produkte sowie die Polymerisationsumsätze bis zum Gelpunkt sind abhängig von dem Anteil und der Art der Divinylverbindungen im Polymerisat. Das geht aus den Abb. 1 und 2 hervor, in denen Substanzpolymerisate (0,75 % Azo-bis-isobutyronitril, 60 °C) aus Styrol und Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) (15) bzw. N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6) miteinander verglichen werden.

Für die Copolymerisate aus Styrol und Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) (15) liegen die Gelpunkte bei höheren Umsätzen als dies bei Verwendung des Methacryloxy-benzaldehydderivates (6) als Vernetzungskomponente der Fall ist. Die Methacryloxy-Gruppe wird also öfter in die Hauptkette eingebaut als die Vinylgruppe des 4-Aminostyrols, d. h. die Copolymerisate von Styrol mit dem Methacryloxy-benzaldehydderivat sind entsprechend engmaschiger vernetzt und dadurch auch nur in geringerem Maße quellfähig. Copolymerisiert man die Divinyl-SCHIFFSchen Basen mit Methacrylsäuremethylester, so liegen die Gelpunkte allgemein bei höheren Umsätzen als bei den entsprechenden Copolymerisaten mit Styrol.

Die über Azomethinbrücken vernetzten Copolymerisate sind äußerst säureempfindlich. Läßt man sie in Toluol, Benzol oder Chloroform auf das 10–100fache Volumen aufquellen und setzt dann den Quellungsmitteln geringe Mengen verdünnter Säure zu, so werden die begrenzt quellbaren Gele nach kurzer Zeit aufgelöst. Die untersuchten Proben wurden z. B. durch Ameisensäure, Chloressigsäure und Essigsäure bei Zimmertemperatur schon nach 3–10 Stunden vollständig in die primären Moleküle gespalten. Die entstandenen Lösungen waren filtrierbar, und die Polymerisate blieben auch nach dem Umfällen löslich. Abb. 3 zeigt in einer Aufnahme den Abbau eines vernetzten, in Benzol gequollenen Polystyrols durch Einwirkung von Säure.

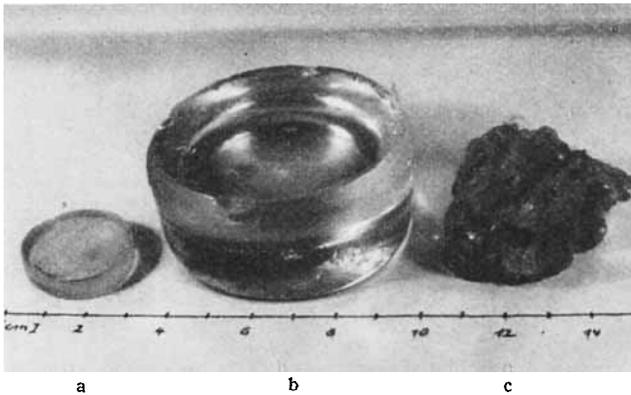


Abb. 3. Einwirkung von Säure auf ein Blockpolymerisat aus Styrol und Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) (15)

a) vor der Quellung; b) gequollen in Benzol; c) kurze Zeit nach Zusatz von einigen mg Chloressigsäure zu dem in Benzol gequollenen Vernetzungsprodukt

Das vernetzte Copolymerisat löst sich in dem Maße auf, in dem die Säure in den Block eindiffundiert und die Azomethingruppen der Ver-

netzungsbrücken spaltet. Die Säuremengen, die nötig sind, um die vernetzten Produkte in Lösung zu bringen, hängen von dem Azomethingehalt der Copolymerisate ab. Tab. 1 gibt zwei quantitative Spaltungsversuche wieder.

Tab. 1. Säurehydrolyse eines begrenzt quellbaren Copolymerisates aus Styrol und Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) bei 15°C in Benzol als Quellungsmittel

Vernetztes Copolym. g	Gew.-% Divinylverbdg.	-CH=N- Gehalt mg (ber.)	Ameisensäure mg	Aussehen des Copolym. nach Säurezusatz
2,72	2,6	11,5	20	Auflösung nach 3 Stdn.
3,36	0,1	0,54	0,5*)	Auflösung nach 48 Stdn.

*) wurde als 0,05%ige Lösung in Benzol zugesetzt.

Im ersten Beispiel hatte das Copolymerisat einen Azomethingehalt von 11,5 mg. Setzte man dem Quellungsmittel die äquimolekulare Menge von 20 mg Ameisensäure zu, so begann schon nach wenigen Minuten eine deutlich erkennbare Auflösung des Gels (vgl. Abb. 3) und nach 3 Stunden war die Lösung des Produktes filtrierbar. Im zweiten Beispiel genügte bereits $\frac{1}{2}$ mg Ameisensäure um das Produkt nach 48stündigem Stehen bei 15°C aufzulösen.

Wurden die sorgfältig gereinigten und mehrmals umgefällten aldehyd- bzw. aminogruppenhaltigen Copolymerisate in Lösung mit Diaminen bzw. Dialdehyden behandelt, so trat sofort wieder Vernetzung ein. Dieser Wechsel von Auflösung der Vernetzungsbrücken und Wiederverknüpfung der primären Moleküle konnte mehrfach wiederholt werden.

2. Untersuchung reversibel verzweigter Polystyrole

Wie allgemein bei der Polymerisation von Styrol mit Divinylverbindungen werden auch mit Divinyl-SCHIFFSchen Basen nicht von Reaktionsbeginn an vernetzte und nur noch begrenzt quellbare Makropolymer gebildet. Unterbricht man die Reaktion bei Polymerisationsumsätzen von ca. 1%, so lassen sich auch bei relativ hohem Gehalt an Vernetzungskomponente verzweigte, lösliche Produkte isolieren.

Als Vernetzungskomponente wurde vor allem wegen seiner guten Löslichkeit in Styrol das N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diamino-

Darstellung und Copolymerisation Divinyl-SCHIFFscher Basen

äthan (6) gewählt und seine Konzentrationen im Monomeren zwischen 0,1 und 2% variiert. Die Polymerisation wurde in Substanz durchgeführt und mit Azo-bis-isobutyronitril initiiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt hierbei mit steigendem Gehalt an Divinyl-SCHIFFschen Basen zu (vgl. Copolymerisation von Styrol mit 4-Methacryloxy-benzylidenanilin¹⁸).

Tab. 2. Copolymerisation von Styrol mit N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6)

Produkt	Divinyl- verbindung Gew.-%	Ausbeute %	Polymerisations- geschwindigkeit %/Min.
ÄSt 1	—	1,019	0,0408
ÄSt 2	0,01	1,072	0,0412
ÄSt 3	0,05	1,030	0,0415
ÄSt 4	0,10	1,022	0,0410
ÄSt 5	0,25	1,038	0,0420
ÄSt 6	0,50	1,071	0,0428
ÄSt 7	1,00	1,090	0,0436
ÄSt 8	1,25	1,121	0,0448
ÄSt 9	1,50	1,102	0,0441

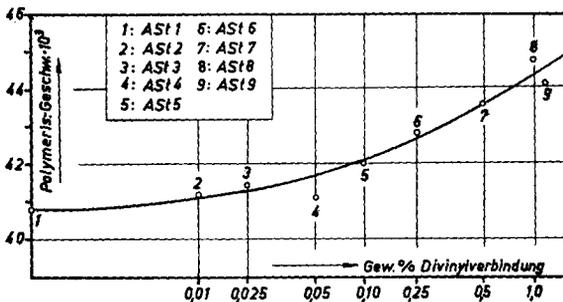


Abb. 4. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von dem Gehalt an Divinyl-SCHIFFschen Basen

Die einzelnen Proben wurden in einem abgeänderten OSTWALDSchen Viskosimeter mit ca. 150 ccm Fassungsvermögen polymerisiert und der Reaktionsverlauf viskosimetrisch verfolgt. Nach dem Umfällen waren die Ansätze mit höheren Konzentrationen an Divinyl-SCHIFFschen Basen (ÄSt 6–ÄSt 9) nicht mehr vollständig löslich. Die einwandfreie Meßbarkeit der Viskosität auch dieser Proben während der Polymerisation steht

nicht mit ihrer Unlöslichkeit nach dem Ausfällen in Widerspruch, sondern ist durch Mikrogelbildung bedingt²²⁾.

Die löslichen Anteile der verzweigten Copolymerisate (ÄSt 1–ÄSt 5) wurden nach dem Umfällen ohne Fraktionierung viskosimetrisch und osmotisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Viskositäten und Molekulargewichte der verzweigten Copolymerisate aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan

Produkt	Gew.-% Divinylverbdg.	$Z\eta^*$	\bar{M}_{osm}
ÄSt 1	—	0,0825	140 000
ÄSt 3	0,05	0,0915	—
ÄSt 4	0,10	0,0930	180 000
ÄSt 5	0,25	0,0960	280 000
ÄSt 6	0,50	Gel	Gel

*) Die Ermittlung der Grenzviskositätszahl erfolgte durch graphische Extrapolation von ca. 5 η_{sp}/c -Werten zur Konzentration Null.

Die Grenzviskositäten steigen mit zunehmendem Gehalt an Divinyl-SCHIFFScher Base sofort an**). Die Verdoppelung der osmotisch gemessenen Molekulargewichte von 140 000 für das Vergleichspolystyrol auf 280 000 für das Copolymerisat ÄSt 5 beweist die dementsprechende Molekülvergrößerung.

Als Kriterium dafür, daß verzweigte Copolymerisate vorliegen, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verwendet²³⁾.

²²⁾ Mikrogele stellen nach W. O. BAKER inter- und intramolekular vernetzte, stark geknäuelte Makromoleküle mit extrem hohen Molekulargewichten dar. Sie bilden in ihrem Entstehungsstadium „homogene Lösungen“ und sind Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen zugänglich. Wird ihre Solvationshülle jedoch z. B. durch Umfällen zerstört, so sind sie als begrenzt quellbare Gele nicht mehr löslich. W. O. BAKER, Ind. Engng. Chem. 41 (1949) 511; V. E. SHASHOVA und R. G. BEAMAN, J. Polymer Sci. 33 (1958) 101.

***) Im Gegensatz dazu durchläuft bei der Copolymerisation von Styrol mit Terephthaldehyd-bis-(4-vinylanil) die Viskosität der Proben mit ca. 0,1% an Divinyl-SCHIFFScher Base ein Minimum. In diesem Fall überwiegt zunächst der Einfluß, den die auf Verzweigungen beruhende Gestaltsänderung der Makromoleküle auf die Viskosität hat, den Einfluß der Molekulargewichtszunahme. Diese Tatsache wurde auch bei anderen Untersuchungen beobachtet (vgl. L. H. CRAGG und J. A. MANSON, J. Polymer Sci. 9 (1952) 265).

²³⁾ M. L. HUGGINS, J. physic. Chem. 42 (1938) 911, 43 (1939) 439; D. MEAD und R. M. FUOSS, J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 277.

Die Neigungen der Geraden in Abb. 5 werden mit steigendem Gehalt an Vernetzungskomponente in den Copolymerisaten flacher; d. h. die HUGGINSSchen Konstanten nehmen konstant zu. Da jedoch alle Messungen in Toluol durchgeführt wurden, kann die aus den Messungen ersichtliche Erhöhung der Segmentdichte im Molekülknäuel nur durch eine zunehmende Verzweigung der Makromoleküle erklärt werden.

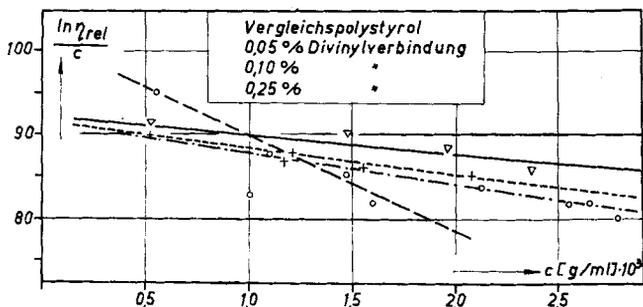


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verzweigter Copolymerisate aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (vgl. Tab. 10, S. 73)

Dasselbe beweist ein Vergleich der osmotisch gemessenen mit den aus den Grenzviskositäten berechneten Molekulargewichten. Verzweigte Polymere haben im allgemeinen niedrigere Grenzviskositäten als unverzweigte Produkte gleichen Polymerisationsgrades. Verwendet man daher ihre Z_{η} -Werte zur Berechnung der Durchschnittsmolekulargewichte, so erhält man zu niedrige Werte. Der Quotient $\bar{M}_{\text{visk}}/\bar{M}_{\text{osm}}$ muß also mit steigendem Verzweigungsgrad kleiner werden. Es wurden deshalb die viskosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte aus den Z_{η} -Werten von Tab. 3 nach der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung mit den für lineare Polystyrole gültigen Konstanten von D. C. PEPPER²⁴⁾ berechnet. Wie Tab. 4 zeigt, fällt der Quotient $\bar{M}_{\text{visk}}/\bar{M}_{\text{osm}}$ mit steigendem Gehalt an Divinyl-SCHIFFSchen Basen von 1,43 auf 0,89 ab.

Tab. 4. Vergleich der viskosimetrischen und osmotischen Durchschnittsmolekulargewichte verzweigter Polystyrole

Produkt	Gew.-% Divinyl- verbdg.	Z_{η}	\bar{M}_{visk}	\bar{M}_{osm}	$\bar{M}_{\text{visk}}/\bar{M}_{\text{osm}}$
ÄSt 1	—	0,0825	200 000	140 000	1,43
ÄSt 4	0,10	0,0930	240 000	180 000	1,33
ÄSt 5	0,25	0,0960	250 000	280 000	0,89

²⁴⁾ D. C. PEPPER, Sci. Proc. Roy., Dublin Soc. **25** (1952) 239; R. K. GRAHAM, J. Polymer Sci. **24** (1957) 378.

Entsprechend den vernetzten Polystyrolen sind auch die über $-\text{CH}=\text{N}$ -Brücken verzweigten Copolymerisate durch verdünnte Säuren in die primären Moleküle aufspaltbar, was sowohl eine Verkleinerung des Molekulargewichtes als auch eine Gestaltsänderung der Makromoleküle zur Folge hat. Die Viskositätsmessungen der Lösungen der verzweigten Polymerisate vor und nach der Behandlung mit Säuren gestalteten sich dadurch einfach, daß sie in einem Arbeitsgang, d. h. ohne Umfällen der säurehaltigen Lösungen durchgeführt werden konnten, denn bei reinen Polystyrol-Lösungen wurde nachgewiesen, daß die Viskosität azomethin-gruppenfreier Polymerisate durch die zur Spaltung verwendeten Säuremengen nicht verändert wird.

In Tab. 5 sind die Viskositäten der Copolymerisate aus Styrol und $\text{N,N}'$ -Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan vor und nach der Behandlung mit Säure zusammengefaßt.

Tab. 5. Viskosität verzweigter Polystyrole vor und nach der Behandlung der Proben mit Ameisensäure

Produkt	Gew.-% Divinylverbdg.	Z_{η} vor Säurezusatz	Z_{η} nach Säurezusatz*)
ÄSt 1	—	0,0825	0,0825
ÄSt 2	0,025	—	0,0830
ÄSt 3	0,050	0,0915	0,0825
ÄSt 4	0,100	0,0930	0,0830
ÄSt 5	0,250	0,0960	0,0828

*) Alle Lösungen wurden nach der ersten Messung mit 2–4 mg entspr. ca. 0,004 ccm Ameisensäure/7 ccm Lösung versetzt und nach 24 Stdn. erneut gemessen. Höhere Säurekonzentrationen bzw. längere Reaktionszeiten waren ohne Einfluß auf die Viskosität.

Die Ergebnisse aus Tab. 5 sind in Abb. 6 graphisch dargestellt.

Wie bereits erwähnt, steigen die Grenzviskositäten der verzweigten Polystyrole vor Säurezusatz mit zunehmendem Gehalt an Divinyl-SCHIFFSchen Basen an. Die η_{sp}/c -Werte sind dabei in allen Fällen nahezu konzentrationsunabhängig. Nach der Umsetzung der Copolymerisate mit Säure nimmt die Viskosität aller Proben ab, und die Z_{η} -Werte der „primären Moleküle“ stimmen mit dem des Vergleichspolystyrols überein.

Abb. 7 gibt das Viskositätsverhalten der über $-\text{CH}=\text{N}$ -Brücken verzweigten Polystyrole zusammenfassend wieder.

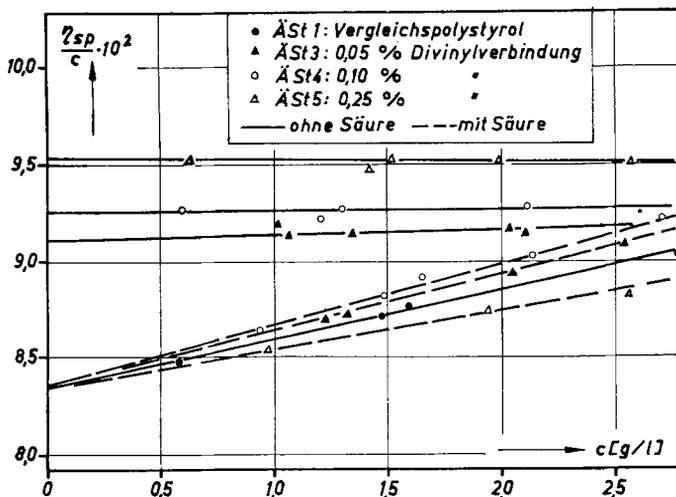


Abb. 6. Grenzviskosität der mit N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan verzweigten Polystyrole (vgl. Tab. 8 u. 9, S. 70, 71)

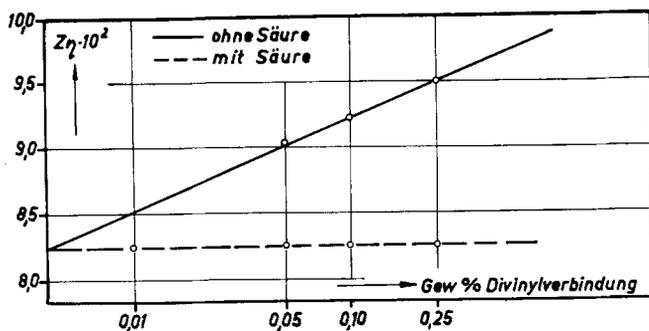


Abb. 7. Grenzviskosität verzweigter Polystyrole vor und nach der Behandlung mit Säure

Durch die Copolymerisation von Styrol mit Divinyl-SCHIFFSchen Basen lassen sich also ausschließlich über $-\text{CH}=\text{N}$ -Brücken vernetzte und verzweigte Makropolymere darstellen. Diese sind durch die einfach und einheitlich verlaufende Säurehydrolyse quantitativ spaltbar und ermöglichen so eine Untersuchung der primären Moleküle in Lösung.

C. Experimenteller Teil

1. Darstellung und Eigenschaften Divinyl-Schiffscher Basen aus 4-Methacryloxy-benzaldehyd

a) Darstellung von 4,4'-Di-methacryloxy-benzyliden-anilin (5)

Zu 29,0 g (0,1 Mol) Dikaliumsalz des 4,4'-Dihydroxy-benzylidenanilins, gelöst in 150 ccm trockenem Äthanol, wurden unter Rühren bei 10°C 19,4 g (0,19 Mol) Methacrylsäurechlorid, gelöst in 50 ccm Äther, zuge tropft. Die Ausscheidung von Kaliumchlorid begann sofort. Nach der Säurechloridzugabe wurde noch eine halbe Stunde nachgerührt und dann abgesaugt. Die Hauptmenge der Divinylverbindung fiel beim Abkühlen der äthanolischen Lösung auf -10°C aus. Der im Kaliumchlorid haftende Anteil wurde durch Extraktion mit Wasser von diesem befreit und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2,25 g, ca. 69% d. Th., gelbgrüne Kristallblättchen., Schmp. 124-125°C. Löslich in Methanol, Benzol, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol und Methacrylsäuremethylester.

$C_{21}H_{19}NO_4$ Ber. C 72,25 H 5,49 N 4,01
Gef. C 72,63 72,68 H 5,84 5,73 N 3,96 4,03

b) Darstellung von N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)1,4-phenylendiamin (8)

1,9 g (0,01 Mol) 4-Methacryloxy-benzaldehyd wurden in 3 ccm Äthanol gelöst und zu 0,54 g (0,005 Mol) 1,4-Phenylendiamin in 3 ccm Äthanol eingetropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich schwach, und nach ca. einer Stunde kristallisierte die Divinylverbindung aus. Sie wurde aus Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausbeute 1,9 g, ca. 85% d. Th., Schmp. 188-189°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Benzol, Styrol, Dimethylformamid. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol und Methacrylsäuremethylester.

$C_{28}H_{24}N_2O_4$ Ber. C 74,38 H 5,32 N 6,19
Gef. C 74,30 73,98 H 5,24 5,24 N 5,64

c) Darstellung von N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-benzidin

In eine Lösung von 0,92 g (0,005 Mol) Benzidin in 5 ccm Äthanol wurden 1,90 g (0,01 Mol) Methacryloxy-benzaldehyd in 2 ccm Methanol eingetropft. Die Divinylverbindung kristallisiert nach einigen Minuten aus. Sie wurde aus einem Dimethylformamid-Methanol-Gemisch (2 : 1) umkristallisiert. Ausbeute 2,1 g, ca. 79% d. Th., Schmp. 228 bis 229°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Dimethylformamid. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol.

$C_{34}H_{28}N_2O_4$ Ber. C 77,19 H 5,32 N 5,30
Gef. C 76,87 H 5,54 N 5,02 5,25

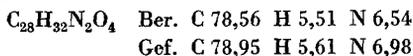
d) Darstellung von N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6)

0,78 g (0,01 Mol) Äthylendiamin-hydrat (gelöst in 20 ccm Methanol), wurden in eine Lösung von 3,8 g (0,02 Mol) 4-Methacryloxy-benzaldehyd in 10 ccm Methanol eingetropft und die Lösung auf dem Wasserbad zur Hälfte eingengt. Beim Abkühlen auf -15°C fiel die Divinylverbindung aus. Sie wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausbeute 3,6 g, ca. 90% d. Th., Schmp. 104-105°C. Löslich in Styrol, Benzol, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol und Methacrylsäuremethylester.

$C_{24}H_{24}N_2O_4$ Ber. C 71,30 H 5,98 N 6,93
Gef. C 71,50 71,39 H 6,11 6,15 N 6,85

e) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,6-diaminohexan (7)

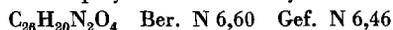
Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift 1d) aus Hexamethyldiamin und der doppelt molaren Menge an 4-Methacryloxy-benzaldehyd. Farblose Kristalle. Ausbeute ca. 57% d.Th., Schmp. 86–87°C. Löslich in Methanol, Benzol, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol.



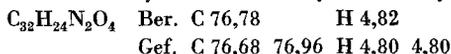
2. Darstellung und Eigenschaften Divinyl-Schiffscher Basen aus 4-Acryloxybenzaldehyd

a) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-acryloxy-benzyliden)-1,4-phenyldiamin (10)

Nach Vorschrift 1b) wurden 1,76 g (0,01 Mol) 4-Acryloxy-benzaldehyd mit 0,54 g (0,005 Mol) 1,4-Phenyldiamin in Äthanol umgesetzt. Farblose Kristalle. Ausbeute 2,3 g, ca. 86% d.Th., Schmp. 285–286°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Dimethylformamid. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol.

b) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-acryloxy-benzyliden)-benzidin

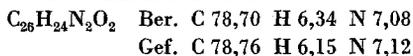
Nach Vorschrift 1c) wurden 1,76 g (0,01 Mol) 4-Acryloxy-benzaldehyd mit 0,92 g (0,005 Mol) Benzidin in Äthanol umgesetzt. Schwach gelbe Kristallblättchen. Ausbeute 1,6 g, ca. 61% d.Th., Schmp. 189–190°C. Löslich in Dimethylformamid, Dioxan. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol und Methacrylsäuremethylester.



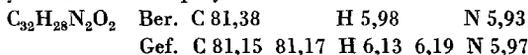
3. Darstellung Divinyl-Schiffscher Basen aus 4-Allyloxybenzaldehyd

a) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-allyloxy-benzyliden)-1,4-phenyldiamin (13)

1,68 g (0,01 Mol) 4-Allyloxy-benzaldehyd wurden in 5 ccm Methanol mit 0,54 g (0,005 Mol) 1,4-Phenyldiamin umgesetzt. Die nach wenigen Minuten ausfallende Di-allylverbindung wurde aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Kristallblättchen. Ausbeute 1,7 g, ca. 83% d.Th., Schmp. 181–182°C. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform. Polymerisiert und copolymerisiert weder radikalisch noch ionisch.

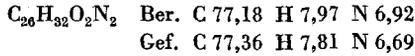
b) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-allyloxy-benzyliden)-benzidin (14)

0,92 g (0,005 Mol) Benzidin wurden in 5 ccm Methanol mit 1,58 g (0,01 Mol) 4-Allyloxybenzaldehyd umgesetzt. Die Verbindung wurde aus Dioxan umkristallisiert. Gelbe Kristallblättchen. Ausbeute 2,1 g, ca. 90% d.Th., Schmp. 238–239°C. Löslich in Dimethylformamid, Dioxan. Polymerisiert und copolymerisiert weder radikalisch noch ionisch.



c) Darstellung von *N,N'*-Bis-(4-allyloxy-benzyliden)-1,6-diaminohexan (12)

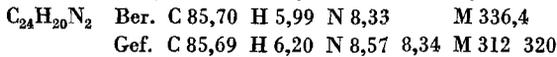
0,58 g (0,005 Mol) Hexamethyldiamin wurden in 3 ccm Methanol mit 1,58 g (0,01 Mol) 4-Allyloxy-benzaldehyd umgesetzt und das ausfallende Produkt aus Methanol umkristallisiert. Schwach gelbe Kristalle. Ausbeute 1,9 g, ca. 81% d.Th., Schmp. 71–72°C. Löslich in Benzol, Methanol, Dioxan, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert weder radikalisch noch ionisch.



4. Darstellung Divinyl-Schiffscher Basen aus 4-Aminostyrol

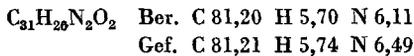
a) Darstellung von Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) (15)

238 mg (0,002 Mol) Aminostyrol wurden in 4 ccm Äthanol gelöst und bei 40°C in eine Lösung von 130 mg (0,001 Mol) Terephthaldialdehyd in 5 ccm Äthanol eingetroppt. Die Divinylverbindung kristallisierte nach wenigen Minuten aus. Sie wurde abgesaugt und aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Kristallblättchen. Ausbeute 320 mg, ca. 95% d.Th., Schmp. 208–210°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Xylol, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol, 4-Chlorstyrol und Methacrylsäuremethylester.



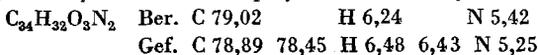
b) Darstellung von Methylenglykol-bis-(4-formyl-phenyl-äther)-bis-(4-vinylanil) (16)

314 mg (0,0026 Mol) 4-Aminostyrol und 342 mg (0,0013 Mol) Methylenglykol-bis-(4-formyl-phenyläther)²¹⁾ wurden in 15 ccm Äthanol gelöst. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Schwach gelbe Kristallblättchen. Ausbeute 510 mg, ca. 86% d.Th., Schmp. 179–180°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Xylol, Benzol, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol und Methacrylsäuremethylester.



c) Darstellung von Diäthylenglykol-bis-(4-formyl-phenyl-äther)-bis-(4-vinylanil) (17)

391 mg (0,0033 Mol) 4-Aminostyrol wurden in 10 ccm Äthanol gelöst und in eine ca. 80°C heiße Lösung von 500 mg (0,0016 Mol) Diäthylenglykol-bis-(4-formyl-phenyläther)²¹⁾ in 15 ccm eines Gemisches aus 70 Teilen Äthanol und 30 Teilen Wasser eingetroppt. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und aus einem Gemisch von 50 Teilen Xylol und 50 Teilen Petroläther umkristallisiert. Schwach gelbe Kristalle. Ausbeute 750 mg, ca. 75% d.Th., Schmp. 161–162°C (polymerisiert beim Schmelzen). Löslich in Xylol, Aceton, Styrol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol.



d) Darstellung von Triäthylenglykol-bis-(4-formyl-phenyl-äther)-bis-(4-vinylanil) (18)

274 mg (0,0023 Mol) 4-Aminostyrol und 415 mg (0,0012 Mol) Triäthylenglykol-bis-(4-formyl-phenyläther)²¹⁾ wurden in 10 ccm Äthanol gelöst, eine halbe Stunde auf 60°C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Ausbeute 540 mg, ca. 80% d.Th., Schmp. 153–154°C. Löslich in Äther, Tetrahydrofuran, Äthanol. Polymerisiert und copolymerisiert mit Styrol.

$C_{36}H_{36}O_4N_2$ Ber. C 77,12 H 6,47 N 5,02

Gef. C 76,97 H 6,43 N 5,11

5. Darstellung von vernetzten Polymerisaten

Zu qualitativen Vernetzungsversuchen von Styrol mit den dargestellten Divinyl-SCHIFFSchen Basen wurden je 10 mg der Divinylverbindungen in 10 ccm Styrol gelöst und ohne Initiator bei 60°C bis zum völligen Umsatz polymerisiert. Die Polymerisate wurden anschließend auf ihre Löslichkeit bzw. Quellbarkeit in Benzol, Toluol, Chloroform und Dimethylformamid geprüft.

a) Copolymerisation von Styrol mit N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6)

Es wurden 2,0-, 0,5-, 0,1-, 0,02- und 0,005%ige Lösungen der Divinylverbindungen in Styrol hergestellt und bei 60°C mit 0,75 Gew.-% Azo-bis-isobutyronitril als Initiator polymerisiert. Zur Bestimmung des Gelpunktes wurden aus den ca. 150 ccm fassenden Ansätzen in Abständen von 10 Minuten 5 ccm-Proben entnommen, in Methanol ausgefällt und auf ihre Löslichkeit geprüft. Die Rückstände wurden bis zu völligen Umsätzen polymerisiert und zu Quellungsversuchen verwendet.

Tab. 6. Vernetzung von Polystyrol mit N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan. Abhängigkeit des Gelpunktes und des Quellungsgrades von dem Gehalt an Divinylverbindung sowie von der Polymerisationsdauer

Gew.-% Divinylverbdg. in Styrol	Polymerisationsdauer bis zum Gelpunkt in Min.					Umsatz in % am Gelpunkt	$\frac{V_2 - V_1^{**}}{V_1}$
	60	65	100	150	230		
0,005	l*)	l	l	l	q*)	4,41	45
0,02	l	l	l	q		2,90	35
0,1	l	l	q			1,98	24
0,5	l	q				1,31	20
2,0	q					1,10	18

*) l = Die Proben waren nach dem Umfällen noch löslich.

q = Die Proben waren nach dem Umfällen nur noch teilweise löslich.

***) Der Quellungsgrad wurde nach 5–6 tägiger Quellung der Proben in Benzol gemessen ²⁵⁾.

V_1 = Volumen des Copolymerisates vor der Quellung.

V_2 = Volumen des Copolymerisates nach der Quellung.

²⁵⁾ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1164; H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1618.

Die Ergebnisse aus Tab. 6 sind in Abb. 1, S. 55 graphisch dargestellt.

b) Copolymerisation von Styrol mit Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) (15)

Die Arbeitsbedingungen waren dieselben wie bei 5a). In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Polymerisationstendenz der Divinyl-SCHIFFSchen Basen aus Aminostyrol geringer ist, als die der entsprechenden 4-Methacryloxy-benzaldehyd-derivate. Die Vernetzung des Polystyrols trat daher erst bei höheren Umsätzen ein. Die 5 ccm-Proben wurden nur in Zeitabständen von 30 Minuten aus den Polymerisationsansätzen entnommen.

Tab. 7. Vernetzung von Polystyrol mit Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil). Abhängigkeit des Gelpunktes und des Quellungsgrades von dem Gehalt an Divinylverbindung sowie von der Polymerisationsdauer

Gew.-% Divinylverbdg. in Styrol	Polymerisationsdauer bis zum Gelpunkt in Stdn.					Umsatz am Gelpunkt in %	$\frac{V_2 - V_1^*)}{V_1}$
	2,5	3,5	4,5	6,0	9,5		
0,005	l*)	l	l	l	q*)	8,7	70
0,02	l	l	l	q		5,6	56
0,1	l	l	q			4,5	31
0,5	l	q				3,2	22
1,5	q					2,4	21

*) vgl. Tab. 6.

Die Ergebnisse aus Tab. 7 sind in Abb. 2 S. 56 graphisch dargestellt.

c) Darstellung von vernetztem Polymethacrylsäuremethylester

Die Versuche zur Copolymerisation der verschiedenen Divinyl-SCHIFFSchen Basen mit Methacrylsäuremethylester wurden nur qualitativ durchgeführt. Die Polymerisationsumsätze bis zum Gelpunkt lagen durchschnittlich höher als bei den Proben mit Styrol. Die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester mit 0,5 Gew.-% Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) führte z. B. erst nach 6,8%igem Umsatz zu einem unlöslichen Polymerisat. Der entsprechende Wert für das Styrol (vgl. Tab. 7) liegt bei 3,2%igem Umsatz.

6. Aufspaltung der vernetzten Polystyrole in die „primären Moleküle“ durch Behandlung mit Säuren.

Die bei den Vernetzungsversuchen von Styrol mit Divinyl-SCHIFFSchen Basen dargestellten begrenzt quellbaren Polymerisate wurden im gequollenen Zustand in Benzol, Toluol oder Chloroform mit je 150–200 mg folgender Säuren versetzt: Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, p-Toluolsulfosäure und Salzsäure. Der Feuchtigkeitsgehalt der Lösungsmittel erübrigte einen Zusatz von Wasser.

Während Benzoesäure und Phthalsäure auch nach 8 Tagen nur eine teilweise Auflösung der gequollenen Gele bewirkten, wurden die vernetzten Copolymerisate durch die übrigen

Säuren bei Zimmertemperatur nach 3–35 Stunden in die primären Moleküle gespalten. Alle Lösungen waren filtrierbar und die Polymerisate nach dem Umfällen löslich.

Spaltungsversuche mit definierten Säuremengen geben die folgenden Beispiele (vgl. Abb. 3 S. 57):

2,72 mg eines Copolymerisates aus Styrol und 2,6 Gew.-% (0,0021 Mol-%) Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) wurden 3 Tage in Toluol gequollen. Es handelte sich um ein Substanzpolymerisat, das bei 60°C ohne Initiator bis zu völligem Umsatz polymerisiert worden war. Dem Azomethingehalt dieses begrenzt quellbaren Gels von 11,5 mg entsprechend wurden dem Quellungsmittel die äquivalente Menge von 20 mg Ameisensäure zugesetzt. Nach 3 Stunden bildete das Reaktionsprodukt eine homogene, filtrierbare Lösung.

In einem weiteren quantitativen Spaltungsversuch wurden 3,36 g eines Copolymerisates aus Styrol und 0,1 Gew.-% Terephthaldialdehyd-bis-(4-vinylanil) in Toluol gequollen und 1 ccm einer 0,05%igen Lösung von Ameisensäure in Benzol zugetropft. Dem berechneten Azomethingehalt von 0,54 mg entsprechend genügte die so zugesetzte Menge von 0,5 mg Ameisensäure, um das Copolymerisat nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur aufzulösen.

Beim Aufspalten der über Azomethinbrücken vernetzten Polystyrole mit Säure zeigte sich, daß die Löslichkeit der Produkte nach dem Umfällen nur dann erhalten blieb, wenn das ausgefällte Polymerisat intensiv mit Methanol und Wasser gewaschen wurde. Blieben Spuren des Diaminsalzes bzw. des Dialdehyds zurück, so waren die getrockneten Copolymerisate wiederum nur noch quellbar in Benzol und lösten sich erst nach Zugabe von verdünnter Essigsäure.

Eine erneute Verknüpfung der freien Aldehyd- bzw. Aminogruppen der „primären Moleküle“ war möglich. Hierzu wurden die Polymerisate nach dem Umfällen in Benzol gelöst und mit Äthylendiamin-hydrat bzw. Terephthaldialdehyd versetzt. Nach 2–3 Stunden erstarrten die Lösungen zu begrenzt quellbaren Gelen. Dieser Wechsel von Auflösung und Wiederknüpfung der primären Moleküle konnte mehrfach wiederholt werden.

7. Darstellung verzweigter Polystyrole

Zur Copolymerisation wurde *N,N'*-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6) benutzt und seine Konzentrationen im monomeren Styrol zwischen 0,01 und 1,0 Gew.-% variiert. Die Polymerisationen wurden in einem abgeänderten OSTWALDSchen Viskosimeter durchgeführt, das ein Fassungsvermögen von ca. 150 ccm hatte und somit eine viskosimetrische Verfolgung des Polymerisationsverlaufes gestattete. Nach ca. 30 Minuten wurden die Polymerisationen durch Ausfällen der Lösungen in Methanol unterbrochen. Die Polymerisate wurden aus Benzol-Methanol 2–3mal umgefällt und bei 45°C/2 mm Hg bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zusammenfassung der Polymerisationsdaten der einzelnen Polymerisationsansätze vgl. Tab. 2 S. 59.

a) Viskosimetrische Messungen

Die Viskositätsmessungen wurden in OSTWALD-Viskosimetern mit Durchlaufzeiten von 120–140 sec für das reine Lösungsmittel ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet. Die Einwaagen wurden so gewählt, daß die spezifischen Viskositäten zwischen 0,1 und 0,4 lagen.

Alle Lösungen wurden unmittelbar vor den Messungen durch Glasfritten filtriert. Die Messungen selbst wurden in einem Thermostaten bei 20°C ± 0,02°C ausgeführt.

Die Ermittlung der Grenzviskositätszahl $Z\eta$ erfolgte durch graphische Extrapolation der η_{sp}/c -Werte zur Konzentration Null. Es wurden jeweils 3–8 verschiedene Konzentrationen (g/l) gemessen.

Zu den Messungen wurden die verzweigten Polystyrole ÄSt 1–ÄSt 5 (vgl. Tab. 2 S. 59) verwendet. Um den Einfluß der Verzweigungen auf die Viskosität zu ermitteln, wurden die Proben nach der ersten Messung mit 2–4 mg Ameisensäure versetzt und nach 24stündigem Stehen erneut gemessen. Durch analoge Behandlung des Vergleichspolystyrols konnte gezeigt werden, daß der Zusatz derart geringer Säuremengen (0,002 cm Ameisensäure/7 ccm Lösung) keinen Einfluß auf die Viskosität $-\text{CH}=\text{N}$ -freier Polymerisate hat. Die Viskositätskurven vor und nach der Behandlung mit Säuren werden in den entsprechenden Abbildungen zusammengefaßt.

Bei der Empfindlichkeit der über Azomethinbrücken verzweigten Polystyrole gegenüber Säuren mußte bei allen Operationen auf Säureausschluß geachtet werden. Die Präparate wurden stets über KOH aufbewahrt.

Die Auswertung der Meßergebnisse ist in den Tab. 8 und 9 enthalten.

Tab. 8. Viskositätsmessungen an Copolymerisaten aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6)
Vor der Behandlung mit Ameisensäure

Produkt	c (g/l)	η_{sp}	η_{sp}/c	$Z\eta \cdot 10^8$
ÄSt 1	0,575	0,049	0,0842	8,25
	1,081	0,094	0,0869	
	1,493	0,136	0,0869	
	1,600	0,140	0,0876	
	2,800	0,254	0,0907	
ÄSt 3	1,100	0,102	0,0923	9,15
	2,145	0,197	0,0928	
	2,565	0,237	0,0922	
	2,630	0,242	0,0920	
	3,589	0,340	0,0949	
ÄSt 4	0,551	0,051	0,0929	9,30
	1,187	0,109	0,0919	
	1,223	0,114	0,0932	
	1,540	0,143	0,0928	
	2,095	0,195	0,0931	
ÄSt 5	0,548	0,053	0,0965	9,60
	1,480	0,143	0,0964	
	1,955	0,189	0,0966	
	2,390	0,230	0,0961	
	2,532	0,235	0,0928	

Darstellung und Copolymerisation Divinyl-SCHIFFScher Basen

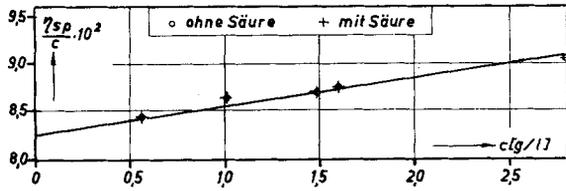
Tab. 9. Viskositätsmessungen an Copolymerisaten aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan (6)

Nach der Behandlung mit Ameisensäure (ca. 2 mg = ca. 0,002 ccm/7 ccm Lösung)

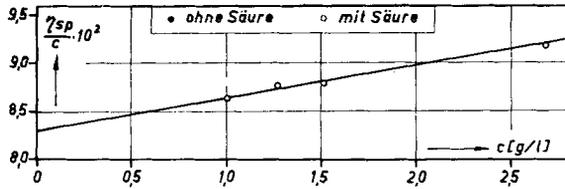
Produkt	c (g/l)	η_{sp}	η_{sp}/c	$Z\eta \cdot 10^2$
ÄSt 1	0,575	0,049	0,0842	8,25
	1,081	0,094	0,0869	
	1,493	0,136	0,0869	
	1,600	0,140	0,0876	
	2,800	0,254	0,0907	
ÄSt 2	1,030	0,089	0,0864	8,30
	1,273	0,112	0,0876	
	1,507	0,134	0,0886	
	2,680	0,247	0,0920	
ÄSt 3	0,706	0,057	0,0810	8,25
	1,100	0,097	0,0880	
	1,247	0,119	0,0875	
	1,429	0,125	0,0871	
	2,063	0,185	0,0895	
	2,145	0,191	0,0888	
ÄSt 4	0,551	0,047	0,0852	8,30
	1,187	0,104	0,0865	
	1,540	0,136	0,0880	
	2,095	0,187	0,0890	
	2,603	0,243	0,0906	
ÄSt 5	0,548	0,049	0,0888	8,28
	0,979	0,084	0,0855	
	1,955	0,171	0,0876	
	2,390	0,211	0,0884	

Die Meßergebnisse aus Tab. 8 und 9 sind in den Abb. 8–12 graphisch dargestellt.

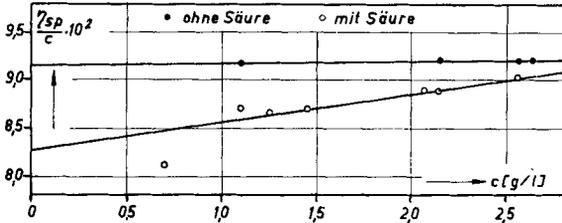
Zur Ermittlung der HUGGINSSchen Konstanten für die verzweigten Copolymerisate ÄSt 1–ÄSt 5 wurde aus den η_{rel} -Werten der Proben vor der Behandlung mit Ameisensäure (vgl. Tab. 8) die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bestimmt.



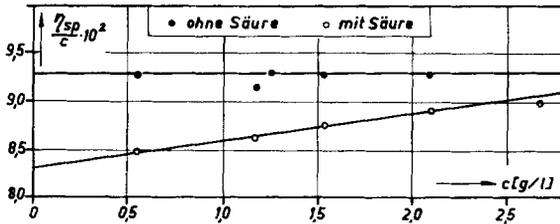
Ä St 1



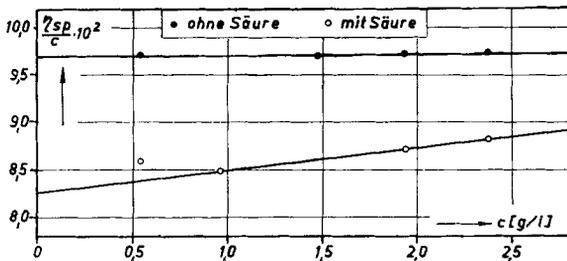
Ä St 2



Ä St 3



Ä St 4



Ä St 5

Abb. 8—12. Viskositätsmessungen an Copolymerisaten aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxybenzyliden)-1,2-diaminoäthan (ÄSt 1—ÄSt 5)

Tab. 10. Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verzweigter Polystyrole (vgl. Abb. 5, S. 61)

Produkt	$c \cdot 10^3(\text{g/ccm})$	η_{rel}	$\ln \eta_{\text{rel}}$	$\ln \eta_{\text{rel}}/c^*$
ÄSt 1	0,575	1,049	0,0477	95,3
	1,081	1,094	0,0898	83,3
	1,493	1,136	0,1275	85,4
	1,600	1,140	0,1310	81,8
ÄSt 3	1,100	1,102	0,0971	88,3
	2,145	1,197	0,1797	83,8
	2,565	1,237	0,2125	82,8
	2,630	1,242	0,2167	82,8
	3,589	1,340	0,2925	81,5
ÄSt 4	1,187	1,109	0,1034	87,0
	1,223	1,114	0,1079	88,2
	1,540	1,143	0,1336	86,8
	2,095	1,195	0,1780	85,0
ÄSt 5	0,548	1,053	0,0506	92,3
	1,480	1,143	0,1334	90,1
	1,955	1,189	0,1731	88,6
	2,390	1,230	0,2069	85,8
	2,532	1,235	0,2120	83,2

*) c in g/ccm.b) Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen²⁶⁾

Für die Messungen wurden statische Osmometer nach HELLFRITZ²⁷⁾ mit Membranen „Ultracella feinst“ der Membranfilter-Gesellschaft Göttingen verwendet. Lösungsmittel war Methyläthylketon, Meßtemperatur $27^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$, auf Diffusion wurde geprüft.

Die Molekulargewichte wurden durch graphische Extrapolation von p/c bei verschiedenen Konzentrationen auf $(p/c)_0$ nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$M = RT/(p/c)_0 \quad p = h \cdot \rho \cdot 10^{-3}/1,035$$

h = Steighöhe in cm
 ρ = Dichte der Lösung; für Methyläthylketon bei $27^\circ\text{C} = 0,798$
 $R = 0,082 \text{ lt.at/Grad}$
 T = abs. Temp.

Es wurden die verzweigten Copolymerisate (ÄSt 1–ÄSt 5) aus Styrol und N,N'-Bis-(4-methacryloxy-benzyliden)-1,2-diaminoäthan gemessen. Die Präparate waren nicht fraktioniert.

²⁶⁾ H. HELLFRITZ und H. KRÄMER, *Kunststoffe* **46** (1956) 450; H. P. FRANK und H. F. MARK, *J. Polymer Sci.* **17** (1953) 1; G. V. SCHULZ, *Z. Elektrochem.* **60** (1956) 199.

²⁷⁾ H. HELLFRITZ, *Makromolekulare Chem.* **7** (1951) 184.

Tab. 11. Osmotische Messung von ÄSt 1

c (g/l)	Steigh. (cm)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	$M \cdot 10^5$
3,208	0,70	0,541	0,1690	0,170	1,4
3,947	0,87	0,672	0,1704		
5,277	1,17	0,904	0,1716		
5,995	1,37	1,059	0,1765		

Tab. 12. Osmotische Messung von ÄSt 4

c (g/l)	Steigh. (cm)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	$M \cdot 10^5$
2,770	0,57	0,4416	0,1590	0,140	1,8
3,723	0,77	0,594	0,1595		
4,675	0,98	0,756	0,1615		
7,000	1,55	1,237	0,1768		

Tab. 13. Osmotische Messung von ÄSt 5

c (g/l)	Steigh. (cm)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	$M \cdot 10^5$
3,321	0,61	0,473	0,1419	0,090	2,8
4,251	0,82	0,634	0,1499		
0,4355	0,95	0,734	0,1685		
5,641	1,28	0,989	0,1755		
6,097	1,42	1,096	0,1725		
6,157	1,40	1,082	0,1760		

Frau Professor Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Institutes für makromolekulare Chemie, danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung.

Die Firmen BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER A.G., Leverkusen, FARBWERKE HOECHST A.G., Frankfurt/M.-Höchst, und RÖHM & HAAS GmbH., Darmstadt, unterstützten diese Arbeit durch die Überlassung von Chemikalien.