

meres, sondern Polystyrol. Die Polymerisation führt in wenigen Minuten zu annähernd vollständigem Umsatz. Sie wird durch Hydrochinon oder m-Dinitrobenzol nicht gehemmt. Da ferner ein Gemisch von Styrol und Methylmethacrylat ein Copolymeriat gibt, das vorwiegend aus Styrol-Grundbausteinen besteht, wird auf einen kationischen Mechanismus geschlossen. In Übereinstimmung hiermit wird eine Hemmung der Polymerisation durch Anwesenheit von Wasser beobachtet. Die möglichen Reaktionen zwischen flüssigem Schwefeldioxyd und Hydroperoxyden wurden diskutiert. Modellsversuche zeigen, daß intermediär gebildetes Schwefeltrioxyd, Schwefelsäurehalbester oder Schwefelsäure als Katalysatoren anzunehmen sind. Die Polymerisationen werden durch Lösungsmittel stark beeinflußt.

## Über anionische Pprop-Polymerisationen

G. Greber, G. Egle und J. Tölle, Freiburg/Brsg.

Durch Addition von Diäthylaluminiumhydrid an Polymere, die ungesättigte C=C-Gruppen enthalten, entstehen makromolekulare aluminiumorganische Verbindungen, die die typischen Reaktionen dieser Stoffklasse zeigen. Mit Verbindungen der Übergangsmetalle bilden sie makromolekulare Komplexkatalysatoren für die Ppropfpolymerisation von Äthylen und Propylen. Mit Propylen entsteht ein Ppropfpolymeres mit isotaktischen Seitenästen.

Setzt man metallorganische Reagenzien mit Copolymeren um, die Nitrilgruppen enthalten, so entstehen Makromoleküle mit N-Metallbindungen. Diese ermöglichen es, Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylpyridin aufzupropfen.

Makromolekulare Ionenradikale bzw. Carbanionen erhielten wir durch Elektronenübertragung von Metallen auf die C=O-, C≡N- und C=C-Bindungen geeigneter Makromoleküle (im Fall der C=O-Gruppe entstehen z. B. Poly-Ketyl). Diese eignen sich ebenfalls zur Aufpropfung von Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylpyridin und Styrol.

Weiter wurde gefunden, daß durch Alkalimetall-Aromaten-Komplexe halogenhaltige Polymere (z. B. Poly-p-Chlorstyrol) unter schonenden Bedingungen schnell und quantitativ metalliert werden. Überschüssiges Metallierungsmittel tritt dabei nicht auf. Diese metallorganischen Makromoleküle können dann mit allen oben genannten Monomeren gepropft werden.

## Neue Methode zur Polymerisation von Äthylen bei niederen Drucken

G. Bier und G. Meßwarb, Höchst

Wäßrige Lösungen von Silbersalzen wie  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$  mittlerer und höherer Konzentration haben schon bei niederen Drucken ein erhebliches Lösungsvermögen für Äthylen und höhere Olefine. Die Lösung erfolgt über einen Silbersalz-Olefin-Komplex. Äthylen läßt sich in solchen Lösungen bei milden Bedingungen mit Hilfe von organischen und anorganischen Peroxyden in hochmolekulare Produkte überführen [1].

Es ist vorteilhaft, Peroxyd und Äthylen laufend im Maße des Verbrauches nachzugeben.

Der günstige experimentelle Bereich liegt bei 10 bis 40 °C und bei 5 bis 50 atm.

Das Silbersalz hat offenbar folgende Funktionen:

- Es erlaubt eine relativ hohe Konzentration an Äthylen
- Es erhöht vermutlich die Aktivität der Doppelbindung
- Es bildet mit dem Peroxyd ein Metallredoxsystem.

Wichtig ist das Molverhältnis Äthylen/Silbersalz. Überwiegt das Silbersalz stark, so erhält man geringe Poly-

[1] Belg. Patent 602153 der Farbwerke Hoechst AG. (Erfinder: E. Nölken, G. Meßwarb, G. Bier, M. Lederer) (außer den Erfindern bearbeitet von W. Eichhorn, K. Hofmann, St. Müllner, S. Rössinger, O. Fuchs, H. J. Leugering).

merisationsgeschwindigkeiten; es findet in der Reaktion Silbersalz + Peroxyd ein starker Aktivatorverbrauch statt. Im Bereich Äthylen/Silbersalz  $\geq 1$  ist die Polymerisationsgeschwindigkeit etwa  $\sim$  Äthylen-Konzentration und  $\sim$  Katalysator-Konzentration. Im Bereich Äthylen/Silber  $\geq 1$  (z. B. Drucken  $\geq 50$  atm bei 30 °C) vergrößert eine Druckerhöhung die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht. Anscheinend wirkt freies - nicht komplexgebundenes Äthylen - schwach kettenabbrechend.

Die Polymerisation kann auch durch energiereiche Strahlung eingeleitet werden. Die Quantenausbeute ist dabei im Vergleich zu früheren Untersuchungen auf dem Gebiet der Äthylen-Polymerisation sehr hoch.

Es wurde Polyäthylen in einem weiten Molgewichtsbereich hergestellt. Es hat eine Dichte im unteren Bereich von Ziegler-Polyäthylen. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß eine Langkettenverzweigung vorliegt.

## Sterische Einflüsse und Taktizität bei der radikalischen Polymerisation von Methacrylsäure

G. Schröder, Darmstadt

Es wurde Methacrylsäure in wäßriger Lösung sowohl als freie Säure bei  $pH 2,5$  als auch in Form des Natriumsalzes bei  $pH 7-8$  bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert und die Taktizität nach Methylieren zu Polymethylmethacrylat bestimmt. In beiden Fällen werden mit steigender Temperatur die syndiotaktischen Anteile geringer und die Syndiotaktizität ist bei der Polymerisation des Salzes wesentlich höher als bei der Polymerisation der freien Säure.

Erheblich geringer syndiotaktische Polymerisate wurden bei der Polymerisation von Methacrylsäure in organischen Lösungsmitteln erhalten. Bei der Polymerisation mehrerer Salze der Methacrylsäure ergab sich kein oder höchstens ein geringer Einfluß der Größe des Kations, wohl aber ein starker Einfluß des Lösungsmittels.

Zur Erklärung wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Addition eines neuen Monomeren an das wachsende Makroradikal bevorzugt aus der Konformation mit der geringsten sterischen und elektrostatischen Wechselwirkung eintritt. Es zeigte sich, daß die unterschiedliche Raumerfüllung und elektrostatische Wechselwirkung der Substituenten nicht die einzigen die Taktizität bestimmenden Faktoren sein können, sondern daß zumindest im Falle der Methacrylsäure und ihrer Salze auch die Solvathülle zu berücksichtigen ist.

## Die Verzweigung bei Polyvinylacetat

G. V. Schulz und D. Stein, Mainz

Der Verzweigungsgrad des Polyvinylacetats wird durch die Übertragungskonstante  $C_p$  und den Umsatz festgelegt. Vortr. bestimmten  $C_p$  nach der Methode der  $\alpha$ -Polymeren (Schulz, Henrici, Olivé, 1955) mit dem Ergebnis:  $C_p \cdot 10^4 = 2,5 \pm 0,5$ . Dieser Wert liegt nicht wesentlich über dem des Polystyrols. Bei der präparativen Herstellung der  $\alpha$ -Polymeren zeigte es sich, daß besondere Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und auch der Vermeidung höherer Temperaturen notwendig sind. Sauerstoff führt zu hohen Übertragungskonstanten (Stein und Schulz, 1960), die das Ergebnis falschen, und die Anwendung zu hoher Temperaturen führt zum Auftreten von Allylgruppen, die schon in geringer Konzentration starke Inhibitorwirkungen erzeugen.

Ferner wurden die Absolutwerte der Konstanten  $k_w$  und  $k_{ab}$  neu ermittelt, wobei die Versuche mit intermittierender Belichtung von Mattheson (1949) und Bartlett (1950) mit verwendet wurden. Es zeigt sich, daß beide Konstanten erheblich höher liegen, als die heute noch allgemein angenomme-