

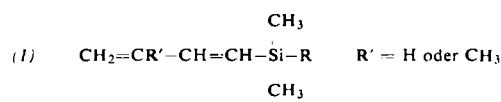
polymerisiert [12]. Nach der Verseifung erhielt man Harze mit ähnlichen Eigenschaften wie die oben beschriebenen Polyampholyte. Dabei zeigte das Polyäthylenimin-N-bernsteinsäureharz die höchste  $\text{Cu}^{2+}$ -Aufnahme (6,8 mÄq  $\text{Cu}^{2+}$ /g Harz).

Durch Umsetzung von Äthylenimincarbonsäureestern mit Cellulose im Bombenrohr erhielt man nach sorgfältigem Auswaschen der Homopolymerisate und Verseifen Reaktionsprodukte mit 1–2,4% N [13]. Sie zeigten ebenfalls eine pH-abhängige Komplexbildung mit Schwermetallionen. Es konnten bei  $\text{pH} = 5$  maximal 0,7 mÄq  $\text{Cu}^{2+}$ /g gebunden werden.  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  wurden in geringerem Maße aufgenommen.

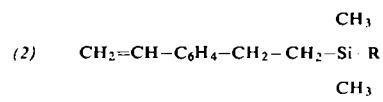
### Über die Herstellung und Polymerisation siliciumorganischer Butadien-, Isopren- und p-Vinylphenyläthyl-Derivate

G. Greber, Freiburg/Br.

Durch Addition von Si–H-Verbindungen an die Dreifachbindung des Vinyl- und Isopropenylacetylen sowie an eine Doppelbindung des p-Divinylbenzols wurden die siliciumorganischen Butadien- und Isoprenederivate (1)



sowie die p-Vinylphenyläthyl-Derivate (2) hergestellt.



R z.B. = Cl,  $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $(\text{O} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n-\text{CH}_3$  ( $n=1-4$ ),  $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ,  $\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

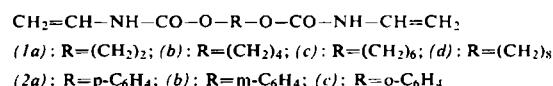
Die Chlorsilane (1) und (2), R = Cl, wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den Hydroderivaten reduziert, die beim Erwärmen in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Polyadditionsreaktionen eingehen. Die Hydrolyse der Chlorsilane ergab organofunktionelle Silanole. Diese ermöglichen die einfache Einführung des Butadienyl-, Isoprenyl- und p-Vinylphenyläthyl-dimethylsilylrestes in beliebige Si–Cl-Verbindungen über hydrolysebeständige Siloxanbindungen.

Die Polymerisationsfähigkeit der p-Vinylphenyläthyl-Derivate ist geringer als die analoger siliciumorganischer p-Vinylphenyl-Derivate. Dagegen polymerisieren die siliciumorganischen Diene gut. Die Parameter ihrer Copolymerisate mit Styrol unterscheiden sich nur wenig von den Parametern der Copolymerisate mit unsubstituiertem Butadien oder Isopren.

### Über die Cyclopolymerisation einiger Bis-N-vinylcarbamate

Rolf C. Schulz und R. Stenner, Mainz

Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Diolen sowie mit Dihydroxybenzolen werden die Bis-N-vinylcarbamate (1) bzw. (2) hergestellt.

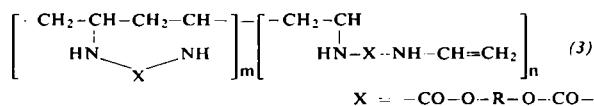


Die anionische Polymerisation von (1a) gelang nicht; die kationische Polymerisation ergab unlösliche Substanzen. Bei der radikalinduzierten Polymerisation entstehen in einigen Lösungsmitteln mit hohen Ausbeuten lösliche Polymere. Die Monomeren (1a) bis (1d) wurden unter gleichen Bedingungen bis zu gleichen Umsätzen polymerisiert. Der Gehalt an

[12] G. Manecke u. A. Grohmann, unveröffentlicht.

[13] G. Manecke u. P. Gergs, unveröffentlicht.

cyclisierten Grundbausteinen (3m) ergibt sich durch Bestimmung des Acetaldehyds, der bei der Verseifung der seitenständigen N-Vinylcarbamatgruppen (3n) entsteht.



Unabhängig von der Ringgliederzahl enthalten die Polymere aus (1a) bis (1d) rund 80 Mol-% cyclisierte Grundbausteine.

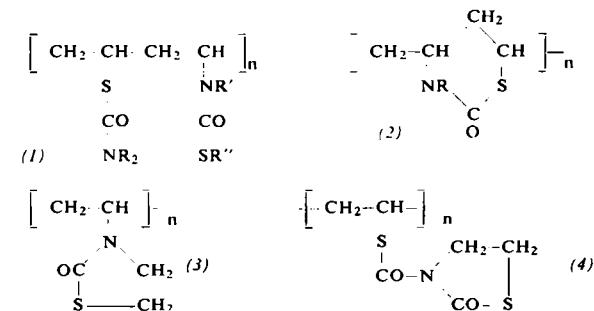
Durch  $\gamma$ -Bestrahlung von kristallinem (1a) entstehen unlösliche Polymere. Die äußere Kristallform und die Doppelbrechung bleiben dabei erhalten, die Polymerisate sind aber röntgenamorph.

Bei der Cyclopolymerisation von (2a) bis (2c) sollten polyme Ansaverbindungen entstehen. (2a) liefert aber vorwiegend vernetzte Polymere mit hohen Gehalten an Vinylgruppen. Bei (2c) kann man Polymere mit etwa 70 Mol-% cyclisierten Grundbausteinen erhalten. Die Cyclisierungstendenz dieser drei Isomeren bei der Polymerisation stimmt mit den Befunden bei niedermolekularen Ansaverbindungen überein.

### N- und S-haltige Polymere als mögliche Schutzstoffe gegen radioaktive Strahlung

H. Ringsdorf, B. Avchen und C. G. Overberger  
Marburg/Lahn und Brooklyn (USA)

Stoffe mit der Gruppierung  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_{2,3}-\text{S}-$  schützen gegen ionisierende Strahlungen [14]. Der Nachteil niedermolekularer Verbindungen dieses Typs liegt in ihrer kurzen Verweilzeit im Körper. Bei Untersuchungen über S- und N-Vinylverbindungen der Kohlensäure [15] wurden einige makromolekulare Verbindungen mit dieser Gruppierung dargestellt: (1) bis (4).



Die Polymerisation und Copolymerisation der Monomeren sowie die Hydrolyse der Polymeren zu den gewünschten Mercapto-alkylaminen wurden untersucht. Copolymere mit geringem N-Vinylpyrrolidon-Gehalt sind wasserlöslich. Die langsame hydrolytische Spaltung von Polymeren und Copolymeren des Typs (4) unter Körperbedingungen liefert außer SH- und NH<sub>2</sub>-haltigen Makromolekülen auch das hochaktive  $\beta$ -Mercapto-äthylamin.

### Untersuchungen an Poly- $\alpha$ -methylstyrolen

D. Braun und G. Heufer, Darmstadt

Bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol entstehen je nach den verwendeten Initiatoren Polymere unterschiedlicher Taktizität. Während die IR-Spektren keinen Aufschluß über die sterische Konfiguration der Poly- $\alpha$ -methylstyrole geben, ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Kernresonanz die Bestimmung der Zahl der isotaktisch und syndiotaktisch

[14] A. Kaluszny, P. Czerniak u. E. D. Bergmann, Radiat. Res. 14, 23 (1961).

[15] H. Ringsdorf, N. Weinshenker u. C. G. Overberger, Makromolekulare Chem., im Druck.

verknüpften Grundbausteine sowie der mittleren Länge der Sequenzen gleicher Taktizität [16], ähnlich wie dies schon früher bei Polymethyl-methacrylaten gezeigt wurde [17]. Bei kationischer Polymerisationsauslösung von  $\alpha$ -Methylstyrol enthalten die Polymerisate etwa 90 % syndiotaktisch verknüpfte Grundbausteine, ebenfalls bei der Polymerisation mit Elektronenstrahlen. Die durch anionische Polymerisation erhaltenen Produkte sind sterisch weniger regelmäßig aufgebaut und besitzen nur 60 bis 70 % syndiotaktisch verknüpfte Grundbausteine. Im Gegensatz zum Methylmethacrylat können hochgradig isotaktische Poly- $\alpha$ -methylstyrole bisher nicht hergestellt werden.

Bekanntlich depolymerisieren Poly- $\alpha$ -methylstyrole oberhalb 200 °C sehr weitgehend zum Monomeren. Die kationisch hergestellten, hochgradig syndiotaktischen Polymeren werden in Substanz wesentlich langsamer abgebaut als die anionisch hergestellten, nahezu ataktischen Polymeren. Bei radikalisch hergestellten Copolymerisaten aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Styrol nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit steigendem Anteil an eingebauten  $\alpha$ -Methylstyrol-Grundbausteinen zu.

#### Über die Polymerisationsgeschwindigkeit von Olefinen an metallorganischen Mischkatalysatoren nach K. Ziegler

G. Lehmann und A. Gumboldt, Frankfurt/M.-Höchst

Es wird über Ergebnisse von Homo- und Periodenmischpolymerisationen von Äthylen und Propylen an Katalysatoren aus Titan- und Aluminiumverbindungen berichtet.

In einer Arbeit über die Zahl der aktiven Zentren bei der Polymerisation von Propylen an solchen Katalysatoren haben G. Bier und Mitarb. [18] die Vermutung geäußert, daß das entstehende Polymerisat die Diffusion des Monomeren zu den Ketten-Wachstumszentren behindert.

Die Tatsache, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit während der Polymerisation abnimmt, obwohl die Zahl der aktiven Zentren erheblich zunimmt [18], scheint hauptsächlich oder allein durch diese Behinderung der Diffusion bedingt zu sein.

Als Argumente für diese Annahme werden u.a. folgende Beobachtungen zur Diskussion gestellt: Je mehr Polymerisat entstanden ist, desto weniger hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit ab. — Sperrige Polymerteilchen von niedrigem Schüttgewicht hemmen die Polymerisationsgeschwindigkeit stärker als weniger sperrige. — Halbierung der Katalysatormenge ergibt keine Verdopplung des Molekulargewichts, sondern nur eine geringere Erhöhung. — In Gegenwart von viel Polymerisat hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark von der Löslichkeit des Monomeren im Suspensionsmittel ab und gehorcht annähernd dem 1. Fickschen Gesetz. — Da die Monomerenzufuhr zu den aktiven Zentren immer langsamer wird, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Ketten während der Polymerisation ab. Bei 30, 50 und 70 °C bestimmte und auf gleiche Monomerenz Konzentration bezogene Wachstumsgeschwindigkeiten von Polypropylenketten waren von mittleren Polymerisatkonzentrationen ab etwa gleich groß.

#### Pfropfung durch carbanionische Desaktivierung

Y. Gallot, P. Rempp und J. Parrot, Straßburg

Die Einwirkung von „lebenden“ Polymeren auf Esterfunktionen ergibt Pfropfcopolymere. Wir haben Polystyrolketten auf Polymethylmethacrylat pfropfen können, entweder in Toluol mit Butyllithium oder in Tetrahydrofuran mit Phenylisopropylkalium als Initiator.

[16] U. Johnsen, Kolloid-Z. 178, 161 (1961).

[17] D. Braun, M. Herner, U. Johnsen u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 51, 15 (1962).

[18] G. Bier, W. Hoffmann, G. Lehmann, G. Seydel, Makromolekulare Chem. 58, 1 (1962).

Der Hauptvorteil dieser Pfropfungsmethode besteht darin, daß so wohldefinierte Produkte erhalten werden: Die Molekulargewichte des Polymethylmethacrylates und des Polystyrols werden im voraus bestimmt, und Lichtstreuungsmessungen in Benzol ergeben das Molgewicht des gesamten auf ein Molekül gepfropften Polystyrols. Der Pfropfungsgrad ist dann leicht zu berechnen.

Der Pfropfungsgrad hängt vom Molekulargewicht des Ausgangs-polymethylmethacrylates ab. Fraktionierungen haben gezeigt, daß die Zusammensetzung innerhalb einer Probe ziemlich konstant bleibt, wenn das Ausgangspolymer keine große Polydispersität aufweist. Obwohl wir bis jetzt nur zu Pfropfungsgraden < 10 % gelangt sind, zeigen die Copolymeren ganz neue Eigenschaften.

Wir konnten auch Polystyrol auf Polyvinylchlorid sowie Polyvinylpyridin auf Polymethylmethacrylat pfropfen. Die carbanionische Pfropfung scheint uns die beste Methode zu sein, um Pfropfcopolymere aufzubauen. Sie erlaubt die freie Wahl der Molekulargewichte der Konstituenten und auch des Pfropfungsgrades innerhalb der angegebenen oberen Grenze.

#### Zusammenhänge zwischen Molekulargewichtsverteilung und Reaktionsmechanismus bei Polymerisationsvorgängen

G. V. Schulz, R. V. Figgins, K. Hurni, H. Hostalka, A. Scholz, W. Barnikol und G. Löhr, Mainz

Mit Hilfe von Baker-Williams-Kolonnen kann man heute exakte Molekulargewichtsverteilungen von Polymerisaten ermitteln, die in Zusammenhang mit reaktionskinetischen Messungen sehr genau den Reaktionsmechanismus und Störungen des normalen Verlaufs zu ermitteln erlauben. Die charakteristischen Verteilungskurven radikalischer durch Kombination bzw. Disproportionierung abgebrochener Polymerisate werden gut unterschieden. Anionische Polymerisationen hoher Geschwindigkeit werden im Strömungsrohr untersucht, wobei die Initiierung und der Abbruch durch eine Mischdüse hervorgebracht werden. Die Verteilungen weichen mehr oder weniger von der Poissonverteilung ab, wobei diese Abweichungen Schlüsse über die Strömung im Rohr erlauben. Bei langsameren ionischen Polymerisationen im ruhenden System, bei denen nur der Polymerisationsbeginn durch Zusammenbringen des Initiators und des Monomeren in einer Mischdüse festgelegt ist, erhält man einen hohen Anteil eines innerhalb der Fehlergrenzen völlig einheitlichen Polymerisates. Weitere, geringere Anteile niedrigeren Polymerisationsgrades haben charakteristische Lagen und Mengenanteile in der Verteilungskurve, aus welchen nebeneinander verschiedene Arten von Störereinflüssen ermittelt werden können.

#### Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch

G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Zürich

Unterschiedliche Ergebnisse in der neueren Literatur zeigen, daß die Bestimmung des für alle kinetischen Berechnungen wichtigen Abbruchmechanismus bei der Radikalpolymerisation Schwierigkeiten bereitet. Diese Tatsache veranlaßt uns, über ein Verfahren zu berichten, mit dem wir den Abbruchmechanismus bei Polystyrol erneut überprüfen, und welches sich auch auf andere Polymere übertragen lassen dürfte.

Erwägungen über den Einfluß des Abbruchmechanismus auf die Uneinheitlichkeit des Polymeren sowie die Verwendung eines radioaktiv markierten Initiators werden in neuer Weise miteinander kombiniert. Aus den mit hoher Genauigkeit bestimmten experimentellen Größen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, Viscositätsmittel des Polymerisationsgrades und spezifische Radioaktivität des Polymeren (Aktivität pro Gramm) kann das Verhältnis von Disproportionierungs- und