

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 α -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- α -methylstyrole bisher nicht hergestellt werden.

Bekanntlich depolymerisieren Poly- α -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 α -Methylstyrol und Styrol nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit steigendem Anteil an eingebauten α -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 Tetrahydrosuran 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 Polymethylmethacrylats 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-polymethylmethacrylats 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