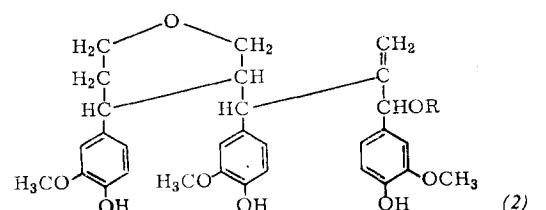
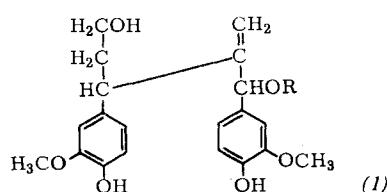


gruppen waren bisher überhaupt nicht, andere nur auf umständlicheren Wegen zugänglich. Sie eignen sich u.a. als Zwischenglieder beim Aufbau von Blockpolymeren. Siloxane mit statistisch verteilten organofunktionellen Einheiten, die gegenüber den bisher gebräuchlichen Äquilibrierungskatalysatoren wie H_2SO_4 empfindlich sind, lassen sich oft über diese Siloxane mit endständigen Si-Cl-Gruppen leicht herstellen.

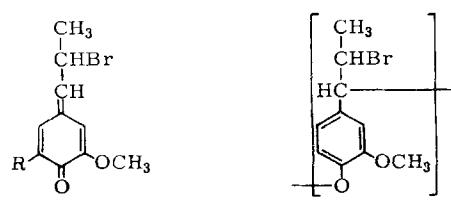
Die Polymerisation des Coniferylalkohols und die Polymerisation der p-Chinonmethide

K. Freudenberg, Heidelberg [2]

1. Der Coniferylalkohol bildet mit Säure neben hochmolekularen Produkten wenig lineares Dimeres (1) und Trimeres. Der Kettenabbruch wird durch eine Allylumlagerung verursacht. Durch Wasserabspaltung geht das Trimere in ein Derivat des Tetrahydropyrans (2) über.

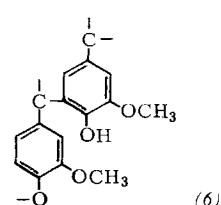


2. Brom reagiert mit Isoeugenol unter Kernsubstitution und Anlagerung an die olefinische Doppelbindung. Aus dem Reaktionsprodukt gewannen Th. Zinke und O. Hahn mit Alkali ein kristallines gelbes p-Chinonmethid (3). Neu ist das im Kern nicht bromierte Chinonmethid (4). Das dem Guajacylmethylcarbinol entsprechende Chinonmethid wurde in Lösung erhalten. Diese drei Chinonmethide werden durch Stehen in Aceton polymerisiert, insbesondere, wenn tertiäres Amin oder kristallwasser-haltige Salze (z.B. Na-Thiosulfat) als Katalysatoren zugegen sind. Auch durch Erhitzen erhält man die farblosen, in Äther usw. unlöslichen Polymerisate (Polymerisationsgrad ca. 50). Sie sind Polybenzyl-aryläther (5), wie sich aus der Umsetzung mit Methanol/HCl ergibt, die zum Methyläther der Benzylalkohole führt. Den Kettenabschluß



(3), R = Br

(4), R = H



[2] Unter Mitarbeit von G. Maercker, H. Nimz und H.-K. Werner; vgl. Chem. Ber. 97, 903 (1964); H.-K. Werner, ibid. 97, 579 (1964).

bildet zumeist Wasser. Titration mit Colaminatrium in Äthylendiamin führt zur völligen Spaltung der Kette und zu Titrationswerten, die den Phenolgruppen des Monomeren entsprechen. Wird die Phenolgruppe des Anfangsgliedes mit Diazomethan methyliert, so unterbleibt die Aufspaltung. Mit Natriumborhydrid wird die Benzylaryläther-Bindung hydriert. Mit wenig Säure tritt Umlagerung in Kernkondensate (6) ein. – Diese Reaktionen sind für die Chemie des Lignins wichtig.

Untersuchungen zur Perlpolymerisation von Vinylmonomeren

H. Hopff, H. Lüssi und P. Gerspacher, Zürich (Schweiz)

Bei der Perlpolymerisation von Methylmethacrylat in wässriger Polyvinylalkohol-Lösung wird die Größe der anfallenden Perlen zu Beginn des Versuchs, bevor die Polymerisation einen merklichen Umsatz erreicht hat, festgelegt. Diese Tatsache ermöglicht eine Dimensionsanalyse. Oberhalb einer kritischen Schutzkolloid-Konzentration hängt die Perlgröße lediglich von der Grenzflächenspannung und der Viscosität der beiden Phasen sowie der Rührintensität ab und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

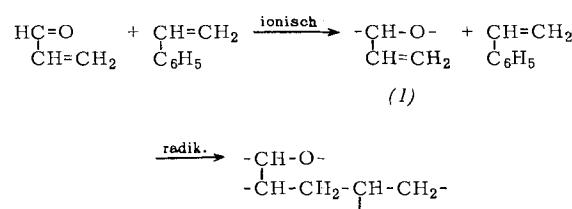
$$L/D = A \cdot Re^\alpha Fr^\beta We^\gamma$$

(L = Perlgröße, D = Gefäßdurchmesser, Re = Reynoldszahl, Fr = Frondezahl, We = Weberzahl, A, α , β , γ = dimensionslose Konstanten). Diese einfache Beschreibung genügt bei niedrigeren Konzentrationen nicht mehr. Die Perlgröße wird vom Volumenverhältnis der Phasen, die Exponenten werden von der Konzentration abhängig. Oberhalb der kritischen Schutzkolloid-Konzentration wird die Ausbeute an Perlpolymerisat durch eine gleichzeitige Emulsionspolymerisation stark erniedrigt.

Copolymerisationen in zwei getrennten Reaktionsschritten

Rolf C. Schulz, W. Passmann und R. Stenner, Mainz

Bei den üblichen Copolymerisationen nehmen beide Monomeren gleichzeitig an der Wachstumsreaktion teil. Bei bestimmten Monomerpaaren kann die Copolymerisation auch in zwei zeitlich getrennten Reaktionsschritten durchgeführt werden. In einem Gemisch aus Acrolein und Styrol wird bei Zusatz basischer Katalysatoren nur Acrolein polymerisiert; dabei entsteht ein Polymeres mit dem Grundbaustein (1) [3]. Styrol wirkt bei diesem ersten Reaktionsschritt nur als Lösungsmittel; es wird nicht eingebaut. Bei anschließender radikalischer Initiierung polymerisiert Styrol mit den CC-Doppelbindungen des primär gebildeten Polyacroleins.

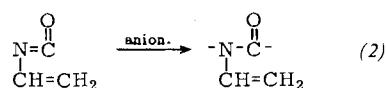


Es entstehen vernetzte Copolymerivate, deren Eigenschaften nicht nur vom vorgegebenen Mischungsverhältnis, sondern auch vom anionischen Katalysator abhängen.

Diese Zweischritt-Copolymerisation kann auch auf die Monomerpaare Acrolein/Methacrylsäuremethylester, Vinylisocyanat/Styrol oder Vinylisocyanat/Acrylnitril übertragen werden. Vinylisocyanat kann im Gemisch mit Styrol mit anionischen Katalysatoren selektiv polymerisiert werden un-

[3] R. C. Schulz u. W. Passmann, Makromolekulare Chem. 72, 198 (1964).

ter Bildung von N-Vinyl-nylon-1 (2) [4]. Dieses läßt sich im zweiten Reaktionsschritt radikalisch mit Styrol copolymerisieren.



Weitere Monomerenpaare, die dieser Zweischritt-Copolymerisation zugänglich sind, werden diskutiert.

Stereospezifische Polymerisation von Cycloolefinen [*]

G. Dall'Asta, Mailand (Italien)

Die Polymerisation von Cycloolefinen, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten, galt bis vor wenigen Jahren als schlecht oder gar nicht durchführbar. Diese Schwierigkeiten sind auf die sterische Hinderung bei der Polymerisation dieser Verbindungen zurückzuführen. Vortr. gelang kürzlich erstmals eine (stereospezifische) Copolymerisation von Cycloolefinen mit Äthylen unter Aufrichtung der Doppelbindung. Eine Homopolymerisation von Cycloolefinen unter Öffnung des Ringes ist Vortr. beim Cyclobuten und anderen Autoren beim Norbornen, d.h. bei sehr gespannten Ringsystemen, gelungen.

Es wird nun auch die Homopolymerisation des Cyclopentens, d.h. eines nur wenig gespannten Ringes, unter Öffnung des Ringes beschrieben. Im Gegensatz zum Cyclobuten und zum Norbornen verläuft diese Homopolymerisation ausschließlich unter Ringöffnung und Beibehaltung der Doppelbindung. Die Polymeren unterscheiden sich vom Polybutadien dadurch, daß jede Monomereinheit eine Methylengruppe mehr enthält. Bei Verwendung geeigneter Katalysatorsysteme (Mo/Al für die cis-Verbindung, W/Al für die trans-Verbindung) kann man die sterisch reinen cis- oder transisomeren Polymeren in hoher Ausbeute erhalten. Das „trans-Polypentenamer“ zeichnet sich durch seine hervorragenden gummielastischen Eigenschaften aus.

Zur Polymerisation von 1-Buten mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

H. Schnecko und W. Lintz, Mainz

Bei der Polymerisation mit den Systemen $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ zeigt 1-Buten in vielen, aber nicht allen Fällen das auf Grund seiner Stellung in der homologen Reihe Äthylen-Propylen-Buten erwartete Verhalten.

Das Absinken der Reaktionsfähigkeit sowie eine Verringerung der Unterschiede in den Viscositätswerten entspricht den Erwartungen. Auch einige der für die beiden ersten Monomeren gültigen kinetischen Beziehungen gelten ebenso für das Buten, z.B. hängt die Reaktionsgeschwindigkeit linear von Monomerdruck und Gesamtkatalysator-Konzentration ab. Dagegen werden bei der Abhängigkeit vom Cokatalysator $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ nur für bestimmte TiCl_3 -Proben Adsorptionsisothermen gefunden; bei anderen Proben treten Maximumskurven auf. Während sich die Temperaturabhängigkeit zwischen 30 und 70 °C bei Äthylen und Propylen sowohl mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als auch mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ jeweils durch eine Arrheniusgerade beschreiben lässt, ergibt sich diese bei der Polymerisation von 1-Buten nur mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; hingegen werden mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung gefunden, die sich bei etwa 50 °C schneiden. Daraus lassen sich Bruttoaktivierungsenergien von ca. 20 und 5 kcal/Mol unterhalb bzw. oberhalb dieser Temperatur errechnen.

[4] R. C. Schulz u. R. Stenner, Makromolekulare Chem. 72, 202 (1964).

[*] Erscheint demnächst ausführlich in Angew. Chem. und Angew. Chem. internat. Edit.

Zur Kinetik der anionischen Styrolpolymerisation

G. V. Schulz, Mainz

In einer Düsen-Mischapparatur werden Zeit/Umsatz-Kurven der Addition von Styrol an Polystyrol-Natrium in Tetrahydrofuran (THF) und Tetrahydropyran (THP) bis zu Zeiten von 10^{-1} sec herab gemessen [5, 6]. Die Reaktion folgt der Gleichung

$$-\frac{d[M]}{dt} = \bar{k}_w c^* [M]$$

(c^* = Konzentration der wachsenden Kettenenden; M = Monomeres). Zeitlich verläuft die Reaktion streng nach der ersten Ordnung, denn c^* bleibt konstant, wie sich aus Messungen des Polymerisationsgrades und seiner Verteilung als Funktion des Umsatzes ergibt. Die Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_w hängt jedoch von c^* ab. Die Ursache hierfür ist die elektrolytische Dissoziation der Polystyrol-Natriumverbindung. Das ergibt sich daraus, daß der Zusatz von Na^+ -Ionen (Kalignost) die Polymerisationsgeschwindigkeit stark herabsetzt, und daß die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_w der Gleichung

$$\bar{k}_w = k_w + k_w^{\perp} \sqrt{K/c^*}$$

gehorcht, wobei k_w^{\perp} dem Ionenpaar und k_w dem Anion zuzuordnen ist. K ist die Dissoziationskonstante des Polystyrol-Natriums. Man findet in THF $k_w \approx 2 \cdot 10^2$ und $k_w^{\perp} \approx 10^5$ ($1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

Die Molekulargewichtsverteilung des im Strömungsrohr gebildeten Polymerates hängt von reaktionskinetischen und hydrodynamischen Faktoren ab. Aus dem kinetischen Anteil der Verteilung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Assoziationsreaktion Styrol-Anion + Na^+ berechnen [7]. Sie liegt in der Größenordnung 10^9 .

Die Aktivierungsenergien von k_w und k_w^{\perp} in THF sind nahezu Null. In THP reagiert überwiegend das Ionenpaar mit $k_w = 20$ bei 0 °C und einer Aktivierungsenergie von etwa 3 kcal/Mol [5]. In Dioxan ist nach Versuchen von Stretch und Allen [8] $k_w \approx 2$ (bei 0 °C) mit einer Aktivierungsenergie von 9 ± 3 kcal/Mol. Bemerkenswert ist die extrem niedrige Aktivierungsentropie dieser Additionsreaktionen.

Trübungstitration von Hochpolymeren

H.-J. Cantow, Marl

Eine wesentliche Voraussetzung zur Berechnung der Molekulargewichtsverteilung aus der turbidimetrischen Fällungstitration ist, daß die während der Titration gebildeten Teilchen die gleiche, zeitlich konstant bleibende Streukraft aufweisen. Der jeweilige Ausfällpunkt soll nur vom Molekulargewicht und der Konzentration der gerade präcipitierenden Moleküle abhängen und unabhängig von Molekülen anderer Kettenlängen sein. Dies trifft nach Messungen des Vortr. für Polystyrole nicht zu. Die neue Phase soll sich jeweils so rasch bilden, daß keine störenden Hystereseeffekte auftreten. Letzteres läßt sich nur unzureichend verwirklichen.

Die geringen Meßkonzentrationen bei der Trübungstitration begünstigen einerseits eine gute Trennung nach Molekulargewichten; andererseits wird der Trenneffekt gerade mit steigendem Molekulargewicht schlechter, weil sich hier die Lösungsmittelgüte rascher als im Bereich des niedermolekularen Anteils ändert. Es wird gezeigt, daß sich Gleichgewichtseinstellung und Trennung durch programmierte Fällungsmittelzugabe – oder eine entsprechende Temperatursteuerung – verbessern lassen.

[5] W. K. R. Barnikol u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 68, 215 (1963).

[6] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964).

[7] R. V. Figini, Makromolekulare Chem. 71, 193 (1964); G. Löhr, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1964.

[8] C. Stretch u. G. Allen, Polymer 2, 151 (1961).