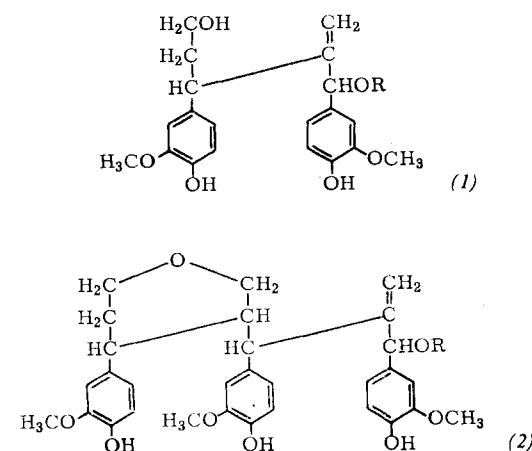


gruppen waren bisher überhaupt nicht, andere nur auf umständlicheren Wegen zugänglich. Sie eignen sich u.a. als Zwischenglieder beim Aufbau von Blockpolymeren. Siloxane mit statistisch verteilten organofunktionellen Einheiten, die gegenüber den bisher gebräuchlichen Äquilibrierungskatalysatoren wie H_2SO_4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

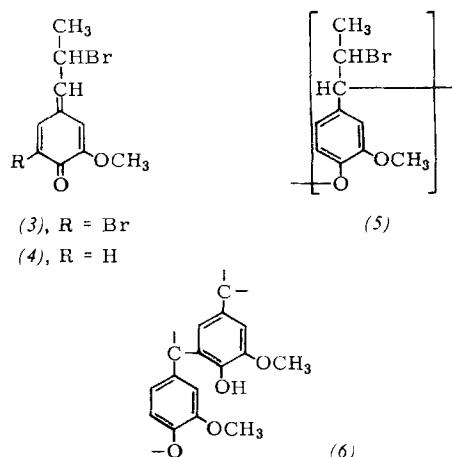
Die Polymerisation des Coniferylalkohols und die Polymerisation der p-Chinonmethide

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



[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:

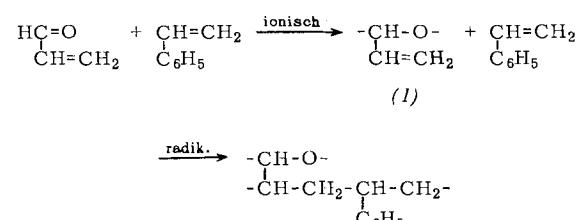
$$L/D = A \cdot Re^\alpha Fr^\beta We^\gamma$$

(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 Copolymerisate, deren Eigenschaften nicht nur vom vorgegebenen Mischungsverhältnis, sondern auch vom anionischen Katalysator abhängen.

Diese Zweischritt-Copolymerisation kann auch auf die Monomerenpaare 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).