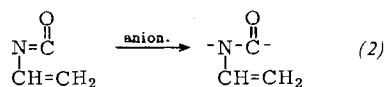


ter Bildung von N-Vinyl-nylon-1 (2) [4]. Dieses läßt sich im zweiten Reaktionsschritt radikalisch mit Styrol copolymerisieren.



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 Viskositätswerten 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

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

(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

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

gehört, wobei k_w^- 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 $k_w^- \approx 10^5$ ($\text{l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

Die Molekulargewichtsverteilung des im Strömungsrohr gebildeten Polymerisates 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^- 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 präzipitierenden 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).

Einen wesentlich günstigeren Gang des Trenneffektes mit dem Molekulargewicht erreicht Vortr. durch eine turbidimetrische Lösetitration, die sich einer Fällungstitration anschließt. Das Lösegleichgewicht wird bei weitem schneller erreicht als sich neue Phasen bei der Fällung bilden. Eine apparative Anordnung zur Trübungstitration wird beschrieben.

Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

H.-G. Elias und U. Gruber, Zürich (Schweiz)

Der kritische Volumenbruch φ_{crit} des Fällungsmittels [9], der bei der Fällungspunkt-Titration durch Extrapolation auf eine Polymer-Konzentration von 100 % erhalten wird, hängt bei Copolymeren ohne Wechselwirkung zwischen benachbarten, unterschiedlichen Gruppen linear von der mittleren Zusammensetzung der Copolymeren ab (Messungen an Copolymeren von Styrol mit p-Isopropylstyrol sowie an Cokondensaten aus aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren und Polyäthylenglykol mit Molekulargewichten zwischen 150 und 40000). Der Molekulargewichteinfluss ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Die Meßwerte werden nicht durch eine Langkettenverzweigung beeinflusst (Untersuchungen an Pfpfropfcopolymeren von Methylmethacrylat auf Poly-p-isopropylstyrol). 1 Gew.-% Unipolymeres im Copolymeren läßt sich noch erkennen. Bei Copolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat wurde eine lösungsmittelabhängige Wechselwirkung zwischen der CH_3O -Gruppe des Methylmethacrylates und dem Phenylrest des Styrols beobachtet. Diese Wechselwirkung erkennt man an der Nicht-Linearität der Beziehung zwischen φ_{crit} und der Zusammensetzung der Copolymeren sowie am Auftreten eines neuen Resonanzsignals im Protonen-Resonanz-Spektrum.

Eichung einer Baker-Williams-Kolonne über Ultrazentrifugmessungen

K. F. Elgert und K. H. Ebert, München

Bei Untersuchungen über die Kinetik der enzymatischen Dextranbildung sollten die entstandenen Produkte auf einer Baker-Williams-Kolonne fraktioniert werden, um Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung zu ziehen. Da die Probenmenge nur max. 200 mg betrug, konnten die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen nicht nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

Eine quantitative Beziehung zwischen den Fraktionierungskurven und der Molekulargewichtsverteilung ergab sich, als die Molekulargewichtsverteilung zweier Dextranproben mit den Verteilungsfractionen aus der Analyse der Konzentrationsgradienten von Ultrazentrifugmessungen verglichen wurde. Für einen Molekulargewichtsbereich bis etwa 100000 wurde so eine lineare Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Fällungsmittelgehalt des Eluiermittels der Fraktion gefunden.

Ultrazentrifugenuntersuchungen im Dichtegradienten

H. A. Ende, Durham, N. C. (USA)

Seit Einführung der Dichtegradientmethode durch Meselson, Stahl und Vinograd [10] im Jahre 1957 ist diese auf zahlreiche Probleme in der Biochemie angewendet worden. Synthetische Hochpolymere sind erstmals von Bresler, Pyrkov und Frenkel [11] sowie unabhängig von Buchdahl, Ende und

[9] H.-G. Elias, Makromolekulare Chem. 50, 1 (1961).

[10] M. Meselson, F. W. Stahl u. J. Vinograd, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 581 (1957).

[11] S. E. Bresler, L. M. Pyrkov u. S. Y. Frenkel, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 2, 216 (1960).

Peebles [12–14] mit dieser Methode untersucht worden. Nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Dichtegradienten-Zentrifugierung wird an einigen Beispielen die breite Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Untersuchung von synthetischen Hochpolymeren demonstriert. So ist es möglich, Mikrogele in Polymeren nachzuweisen und deren Molekulargewichte abzuschätzen [13]. Taktische Polymere können im Dichtegradienten voneinander getrennt werden [14]. Aus der Konzentrationsverteilung des Polymeren in der Zentrifugierzelle lassen sich Molekulargewichtsdurchschnitte [15] (z. B. M_w/M_n) von Homopolymeren und Zusammensetzungsverteilungen in Copolymeren bestimmen [16]. Die Brauchbarkeit der Methode für die Untersuchung von Pfpfropfpolymeren wird am Beispiel eines Celluloseacetat-Polystyrol-Pfpfropfpolymeren gezeigt [17].

Neuere Untersuchungen über die Struktur und Rekristallisation von hochpolymeren Einkristallen

E. W. Fischer, Mainz

Die aus verdünnten Lösungen hergestellten Einkristalle verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie die massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren. So haben Röntgen- und Dichtemessungen gezeigt, daß der amorphe Anteil der Einkristalle von Polyäthylen und Polyoxymethylen 15 bis 25 % beträgt in Übereinstimmung mit den Werten an schmelzkristallisiertem Material. Auch aus Kernresonanzmessungen folgt, daß in diesen sogenannten Einkristallen Bereiche mit beträchtlicher Fehlordnung enthalten sein müssen. Beim Anquellen mit protonenfreiem Lösungsmittel tritt schon bei Raumtemperatur eine bewegliche Komponente auf; ihr Anteil ist um so größer, je niedriger die Kristallisationstemperatur war. Berücksichtigt man andererseits den elektronenmikroskopisch nachgewiesenen lamellaren Aufbau des schmelzkristallisierten Polyäthylens, so besteht kein Anlaß, grundsätzlich verschiedene Strukturen für die beiden Fälle anzunehmen.

Das Verhalten der Einkristalle im Schmelzbereich stimmt ebenfalls weitgehend mit dem des massiven Polymeren überein. In beiden Fällen werden Rekristallisationsvorgänge und partielles Schmelzen beobachtet. Daher kann man die Untersuchungen an Einkristallen zur Deutung der Erscheinungen bei schmelzkristallisiertem Material heranziehen, wobei die Unsicherheiten bezüglich der Größe und des Aufbaus der Kristallite wegfallen. Dilatometer- und Kernresonanzmessungen zeigen, daß das Verhalten im Schmelzbereich als Überlagerung zweier Vorgänge erklärt werden kann: Erstens nimmt die Dicke der Grenzflächenschicht zwischen den Kristalliten mit der Temperatur zu, wobei gleichzeitig Gitterfehlstellen ausheilen, zweitens wachsen die Kristallite in Kettenrichtung an, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Aufklärung der inneren Rotationen des Polyäthylens durch Untersuchung niedrigmolekularer Modellschubstanzen

K. H. Illers, Ludwigshafen

Die Untersuchung niedrigmolekularer Modellschubstanzen verspricht eine Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den beiden Relaxationsprozessen (α und γ) des Polyäthylens, definierten Molekülbewegungen und der morphologischen

[12] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. phys. Chem. 65, 1468 (1961).

[13] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C 1, 143 (1963).

[14] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C 1, 153 (1963).

[15] H. A. Ende u. J. J. Hermans, J. Colloid Sci. 17, 601 (1962); J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer. Sci. C 1, 161 (1963).

[16] J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer Sci., im Druck.

[17] H. A. Ende u. V. Stannett, J. Polymer Sci., im Druck.