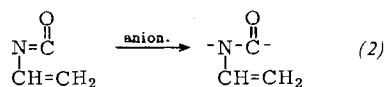


ter Bildung von N-Vinyl-nylon-1 (2) [4]. Dieses läßt sich im zweiten Reaktionsschritt radikalisch mit Styrol copolymerisieren.



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 Maximumkurven 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.

Trübungstitation von Hochpolymeren

H.-J. Cantow, Marl

Eine wesentliche Voraussetzung zur Berechnung der Molekulargewichtsverteilung aus der turbidimetrischen Fällungstitation 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 Trübungstitation 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).