

Bei Polymerisationen in Kohlenwasserstoffen können die Ionenpaare zu Aggregaten assoziieren, sofern das Gegenion  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Na}^+$  ist. Mit  $\text{Rb}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen wird diese Assoziation wegen der primären Ladungsverteilung unterbunden, und die Ionenpaare bleiben unabhängig. Dies zeigt sich an der Änderung der Wachstums geschwindigkeitskonstanten: die Ordnung der Reaktion steigt in der Reihe der Alkalimetalle von  $1/n$  bis 1.

Lösungsmittel wie Äther, Dioxan oder THF solvatisieren die organometallischen Endgruppen besser, und die Ionenpaare sind stabil. In ätherhaltigen Lösungsmitteln, in denen die Dielektrizitätskonstante klein genug ist, bleibt die Wachstumsreaktion stets erster Ordnung. Wenn aber die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels größer wird, so können die Ionenpaare elektrolytisch dissoziieren. Da die freien Anionen mit viel größeren Geschwindigkeitskonstanten an der Polymerisation teilnehmen, wird die Ordnung der Wachstumsreaktion bezüglich der Konzentration der aktiven Endgruppen wiederum kleiner als 1.

Die Reaktivität der Ionenpaare hängt aber von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch Zusatz eines polaren Lösungsmittels beträchtlich erhöht werden. Das kann nur zum Teil durch den wachsenden Dissoziationsgrad erklärt werden; man muß annehmen, daß die Ionenpaare selektiv solvatisiert werden, wodurch ihre Reaktivität zunimmt. Ob das auf Änderungen in der Solvata tion des Übergangszustandes oder auf ein vom Lösungsmittel getrenntes Ionenpaar zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. Die Zugabe von hochpolaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphortriamid, selbst von kleinen Mengen, bewirkt große Unterschiede in der Kinetik. Der Einfluß der Gegenionen kann hier auf die unterschiedliche Solvatisierungsfähigkeit zurückgeführt werden.

In einigen Fällen ist die Reaktivität der freien Ionen vom Lösungsmittel völlig unabhängig, z.B. bei Mischungen von Benzol und THF oder von Dioxan und THF.

[\*] Dr. D. J. Worsfold,  
National Research Council  
Ottawa (Canada)

Dr. E. Franta und Dr. P. Rempp  
Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
F-67 Strasbourg (Frankreich), 6 Rue Boussingault

### Pfropfung von Polymeren auf aktive Füllstoffe; Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Ruß

Von J. B. Donnet, L. Geldreich, G. Peter  
und G. Riess (Vortr.) [\*]

Die Möglichkeiten der Pfropfung von Polymeren auf oberflächenaktive Füllstoffe wie Ruß wurden untersucht, um die Verträglichkeit und die Adhäsion an der Polymer-Füllstoff-Grenzfläche zu steigern.

Die thermische Polymerisation von Styrol in Gegenwart verschiedener Ruße zeigt zuerst eine Verzögerung, gefolgt von einer beschleunigten Reaktion, die meistens mit einer Pfropfung verbunden ist. Die Verzögerung konnte auf chinoide Gruppen an der Rußoberfläche zurückgeführt werden, die auch eine wichtige Rolle bei der Pfropfung spielen. Die Polymerisationsbeschleunigung wird durch den wachsenden Polystyrolketten, die an der Oberfläche adsorbiert oder aufgepropft sind, verursacht. Mit der Langmuir-Hinshelwood-Theorie konnte dieser Befund gedeutet werden.

Die vorliegenden Resultate zeigen auch, daß der Pfropfungsgrad vom Rußtyp abhängt.

[\*] Prof. Dr. J. B. Donnet, Dr. L. Geldreich, Dr. G. Peter und  
Dr. G. Riess  
Laboratoire de Chimie-Physique E.S.C.M.  
F-68 Mulhouse (Frankreich), 3, Rue Alfred Werner

### Zur Bedeutung der Merrifield-Synthese in der makromolekularen Chemie

Von M. Rothe (Vortr.), W. Dunkel, K.-D. Steffen und  
Hj. Schneider [\*]

Mit dem Ziel der Gewinnung streng molekulareinheitlicher Makromoleküle wurde die schrittweise amidartige Verknüpfung von  $\epsilon$ -Aminocapronsäureresten am unlöslichen polymeren Träger nach Merrifield untersucht. Durch Verwendung dimerer und tetramerer Bausteine zur Kettenverlängerung und durch Verknüpfung mit Hilfe von Phosphorigsäurediester-chloriden anstelle des beim Originalverfahren benutzten Carbodiimids gelang der Aufbau von dünn schichtelektrophoretisch einheitlichen Niederpolymeren  $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$  mit bis zu 25 Monomereinheiten (Mol.-Gew. 2847).

Außerdem wurden Sequenzoligomere der Struktur  $\text{H}(\text{Prolyl-Glycyl-Glycyl})_n\text{OH}$  sowie Oligopeptide des L-Prolins mit bis zu sieben Bausteinen im Hinblick auf ihre mögliche Eignung als Kollagenmodelle aufgebaut. Spektroskopische und optische Drehungsmessungen lassen auf das Vorliegen stabiler Konformationen nach Art der Prolylin-Helices schon bei diesen niedrigen Polymerisationsgraden schließen. Beispielsweise findet jeweils Mutarotation zwischen einer stark und einer schwach linksdrehenden Form statt (Drehungsdifferenz von  $\approx 300^\circ$  beim Hepta-L-prolin), die sich IR-spektroskopisch unterscheiden und in einer Links-Helix mit *trans*-Amidbindungen bzw. einer Rechts-Helix mit *cis*-Amidbindungen vorliegen sollten.

[\*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. W. Dunkel,  
Dr. K.-D. Steffen und Dipl.-Chem. Hj. Schneider  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

### Diffusionskontrollierte Teilreaktionen der radikalischen Polymerisation

Von J. F. Fischer, G. Mücke und G. V. Schulz (Vortr.) [\*]

Durch Stationärmessungen und solche mit intermittierendem Kettenstart (Sektormethode) wurden die Absolutgeschwindigkeiten sämtlicher Teilreaktionen der durch photochemische Zersetzung von Azobis(cyclohexannitril) ausgelösten Polymerisation von Polymethylmethacrylat gemessen: Zersetzung (Quantenausbeute), Kettenstart (Radikalausbeute), Wachstum, Übertragung und Kettenabbruch. Die Viscosität des Lösungsmittels einschließlich Monomeren wurde um den Faktor 170 variiert; im gleichen Maß sinkt die Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs, woraus eine vollständige Diffusionskontrolle dieser Teilreaktion folgt. Die Radikalausbeute sinkt um den Faktor 5, was gewisse Schlüsse über den Käfigeffekt zuläßt. Die Wachstums geschwindigkeit ist unabhängig von der Viscosität.

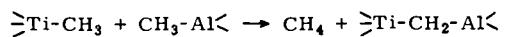
Für den diffusionskontrollierten Kettenabbruch wird ein Modell vorgeschlagen, welches gleichzeitig die Unabhängigkeit der Abbruchkonstante vom Molekulargewicht und deren Anstieg in den ersten Stadien der Polymerisation zu erklären erlaubt.

[\*] Dr. J. F. Fischer, Dr. G. Mücke und Prof. Dr. G. V. Schulz  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
65 Mainz, Saarstraße 21

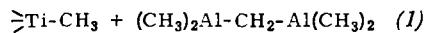
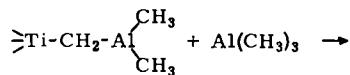
### Eine Polyreaktion des Aluminiumtrimethyls

Von H. Sinn (Vortr.), F. Bandermann und H. Hinck [\*]

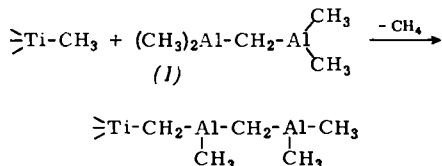
Die im Reaktionsprodukt von Bis(cyclopentadienyl)titan(iv)-Verbindungen mit  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  beobachtete Bande bei 460 nm entspricht der Bildung von  $\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{Al}$ -Gruppierungen aufgrund der Reaktion



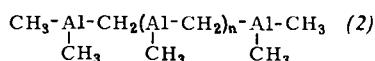
Der  $-\text{CH}_2-\text{Al}-$ -Rest am Titan kann wie ein normaler Alkyl-Rest ausgetauscht werden:



Die aluminiumorganischen Produkte (1) reagieren wieder unter Methanabspaltung:



Die Reaktionsfolge setzt sich beliebig fort und führt daher zu Polymeren der Art (2).



Diese Polymeren sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen fast unlöslich, in Aromaten quellbar, in Tetrahydrofuran löslich. Sie reagieren beispielsweise mit Titantrichlorid zu Produkten mit einem Atomverhältnis  $\text{Ti:Al} \leq 1$ . Diese Reaktionsprodukte polymerisieren Olefine und Diolefine zum Teil stereospezifisch.

[\*] Prof. Dr. H. Sinn, Dr. F. Bandermann und  
Dipl.-Chem. H. Hinck  
Chemisches Staatsinstitut Hamburg,  
Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Angewandte  
Chemie  
2 Hamburg, Papendamm 8

### Untersuchungen zur Agglomeration von Polymerisatlatices

Von H.-G. Keppler, H. Weßlau (Vortr.) und  
J. Stabenow [\*]

Polymerisatdispersionen sind selbst dann, wenn sie mit demselben Emulgator hergestellt worden sind, nicht immer miteinander verträglich. Enthält die eine Dispersion hydrophile Gruppen im Polymerisat, etwa durch Mitverwendung kleiner Mengen wasserlöslicher Monomerer bei der Emulsionspolymerisation (Typ A) und enthält die andere keine derartigen Gruppen (Typ S), so koaguliert eine Mischung der beiden Dispersionen oft schon wenige Sekunden nach ihrer Herstellung. Ein Zusatz von wenigen Prozent des Typs A vermag indessen eine Agglomeration der Teilchen einer Dispersion S herbeizuführen. Mischt man beispielsweise eine Polybutylacrylatdispersion, deren Teilchen im Durchschnitt einen Durchmesser von  $800 \text{ \AA}$  haben, mit 1 Gew.-% der Dispersion

eines Copolymerisates aus 95 % Äthylacrylat und 5 % Acrylsäure und stellt den pH-Wert auf 8–9 ein, so resultiert ein Latex mit  $\bar{D}_n = 6300 \text{ \AA}$  und  $D_w = 7300 \text{ \AA}$ . Das Wachstum der Teilchen setzt sich fort bei weiterer Zugabe einer beliebigen Dispersion des Typs S.

An Hand von Verteilungsfunktionen der Teilchendurchmesser und mit Hilfe von Latices, die mit polymerisierbaren Farbstoffen indiziert waren, sowie unter Verwendung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit spezieller Präpariertechnik wurden Vorstellungen über den Ablauf der Agglomeration entwickelt. Danach sind die Latexteilchen durch ihre Emulgatorhülle nur bedingt gegen Assoziation (Koagulat-)bildung geschützt. Treffen Latexteilchen des Typs S nur auf ihresgleichen, so bildet die durch den Emulgator aufgebaute elektrische Doppelschicht ausreichenden Schutz gegen Koagulation. Treffen Teilchen des Typs S auf solche vom Typ A, so erfolgt irreversible Assoziation. Jedes zufällig auf die Oberfläche von Teilchen A auftreffende Teilchen S wird festgehalten und verschmilzt mit anderen Teilchen zum Sekundärteilchen, auf dessen Oberfläche das hydrophile Teilchen A „schwimmt“. Es bleibt dort praktisch unbegrenzt wirksam und nimmt jederzeit neu hinzugefügte Teilchen des Typs S auf.

[\*] Dr. H.-G. Keppler, Dr. H. Weßlau und Dr. J. Stabenow  
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen/Rhein

### Neue Gele aus Cellulose und ihre Verwendung zur Chromatographie

Von H. Determann und Th. Wieland (Vortr.) [\*]

Durch Emulgieren wäßriger Lösungen von Cellulose (in Tetrammin-kupfer(II)-hydroxid oder Lösungen komplexer  $\text{Cd}^{2+}$ - oder  $\text{Fe}^{2+}$ -Salze) oder von Natrium-cellulose-xanthogenat in Benzol und anschließende Regeneration mit organischen Säuren werden kugelförmige Cellulosepartikeln hergestellt. Die Dichte des Netzwerks lässt sich durch die Cellulosekonzentration in den Komplexsalzlösungen variieren. Die daraus gewonnenen Perlen sind im wesentlichen amorph, während die bei der langsameren Fällung aus Xanthogenatlösung entstehenden großen kristallinen Bereiche aufweisen. Die chromatographische Trennwirkung der neuen Cellulosegele zeigte sich an der perfekten Trennung von *E. coli*-Bakterien, Dextranblau und Benzylalkohol. Der polydisperse Dextranfarbstoff ließ sich je nach Vernetzungsdichte in Fraktionen aufteilen.

Die neuen Gele lassen sich auch zur Trennung makromolekularer Stoffe bis in den Bereich mikroskopisch sichtbarer Teilchen (Mitochondrien, Mikrosomen) verwenden.

[VB 118]

[\*] Dr. H. Determann und Prof. Dr. Th. Wieland  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7/9