

Bei Polymerisationen in Kohlenwasserstoffen können die Ionenpaare zu Aggregaten assoziieren, sofern das Gegenion Li^+ oder Na^+ ist. Mit Rb^+ - und 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 Solvatation 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 von den wachsenden Polystyrolketten, die an der Oberfläche adsorbiert oder aufgepfropft 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 ϵ -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

