

Die optisch aktiven Poly- β -amide schmelzen höher und sind schwerer löslich als die entsprechenden optisch inaktiven Polymeren. Am eingehendsten wurden die optisch aktiven Poly- β -aminobuttersäuren untersucht, die sich zu Fäden und Folien verarbeiten lassen. Die textilen Eigenschaften unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Poly(\pm)- β -aminobuttersäure.

[*] Dr. E. Schmidt
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main)-Höchst

Bestimmung und Vergleich der Zahl aktiver Zentren bei der Polymerisation von Äthylen, Propylen und 1-Buten mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

Von Karl A. Jung und Hans W. Schnecko (Votr.)[*]

Die Reaktionskonstanten für die Polymerisation der drei angegebenen Monomeren können aus der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit, den viskosimetrischen Molekulargewichten und dem vollständigen Kettenabbruch nach bestimmten Zeiten ermittelt werden. Für die Messung des letzten Vorgangs ist die ^3H -Methode wesentlich besser geeignet als etwa die Umsetzung mit Jod, das zwar sowohl durch Mikrotitration als auch durch Aktivierungsanalyse quantitativ bestimmbar ist, aber die Kette unvollständiger abbricht.

Infolge der starken Übertragungsreaktion zu Anfang der Polymerisation ist es notwendig, die Zahl aktiver Zentren auf den Polymerisationsbeginn zu extrapolieren. Dabei ergeben sich für die drei Monomeren ähnliche Zahlenwerte: $C^* = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mmol/mmol TiCl_3 für Äthylen, $5.3 \cdot 10^{-3}$ für Propylen und $3.5 \cdot 10^{-3}$ für 1-Buten.

Trotzdem verhalten sich diese Monomeren während der Polymerisation sehr verschieden, was in unterschiedlichen Geschwindigkeits- und Molekulargewichtskurven sowie in den Werten für die Polymerisations- und Übertragungsgeschwindigkeit und für die Lebensdauer wachsender Ketten zum Ausdruck kommt. Man kann annehmen, daß die Unterschiede auf verschiedene Strukturen aktiver Zentren für die einzelnen Monomeren zurückzuführen sind.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Schnecko
Dunlop AG, Forschungslaboratorium
645 Hanau, Postfach 129
Dipl.-Chem. K. A. Jung
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Problematik der kinetischen Auswertung des thermogravimetrischen Abbaus von Polymeren

Von Ion Adam Schneider[*]

Im letzten Jahrzehnt wurden thermogravimetrische Messungen der Stabilität von Polymeren häufig kinetisch ausgewertet. Von absoluten Methoden kann dabei aber kaum die Rede sein, da die gefundenen kinetischen Parameter sowohl vom Umsatz als auch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen. Diese Besonderheiten sind auch darauf zurückzuführen, daß für komplizierte Abbaureaktionen bei zunehmender Temperatur kritiklos Erfahrungen vom isothermen Abbau übernommen wurden. Die thermischen Abbaureaktionen verlaufen heterogen und dürften somit auch von Transporterscheinungen abhängig sein. Außerdem ist noch zu beachten, daß der Abbau von Polymeren keine einfache Reaktion ist.

Selbst wenn z. B. das Polymere nach einem einfachen Kettenmechanismus abgebaut wird, der mindestens die drei Phasen Start, Depolymerisation und Abbruch umfaßt, so kann kaum angenommen werden, daß sich bei der ständig steigenden Temperatur quasistationäre Zustände bilden, da die Geschwindigkeit der Startreaktion und somit die Konzentration der Kettenträger nach der Arrheniusschen Gleichung exponentiell ansteigt, bis sich der Einfluß der abnehmenden Konzentration des Polymeren bemerkbar macht.

Es kann somit leicht bewiesen werden, daß unter thermisch dynamischen Bedingungen die Aktivierungsenergie von

Kettenreaktionen mit dem Umsatz abnehmen muß. Nach der Flynn-Wallschen Gleichung

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} = -(0.457/R)E_a$$

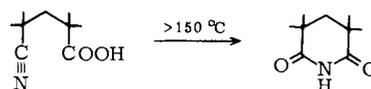
worin β die konstante Aufheizgeschwindigkeit bedeutet, ergibt sich indirekt ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Aktivierungsenergie. Somit ist nach unserer Meinung die Thermogravimetrie eine relative Methode.

[*] Prof. Dr. I. A. Schneider
Universitatea "Al. I. Cuza",
Facultatea de Chimie
Iassy (Rumänien)

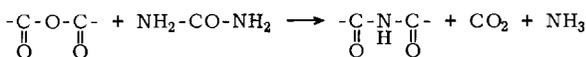
Polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren

Von G. Schröder (Votr.), W. Gänzler, P. Huch und W. Metzger[*]

Erhitzt man Copolymerisate aus (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylsäure, so reagieren ab ca. 150°C benachbarte Nitril- und Säuregruppen zu Glutarimideinheiten.



In der niedermolekularen Chemie sind derartige Reaktionen seit 1868 durch Arbeiten von *Gautier* bekannt. In der makromolekularen Chemie gestatten sie auf einfache Weise, Polymere mit cyclischen Di(meth)acrylimideinheiten darzustellen. Die Menge der gebildeten Imidgruppen hängt von der Zusammensetzung der Ausgangscopolymeren, deren Sequenzlängenverteilung sowie der Erhitzungstemperatur und -zeit ab. Treten längere Nitrilsequenzen auf, so beobachtet man mehr oder weniger starke Verfärbungen durch die bekannte Polymerisation der Nitrilgruppe. Aus benachbarten Säuregruppen können durch Wasserabspaltung Glutarsäureanhydrideinheiten entstehen. Diese lassen sich mit Harnstoff nach folgender Gleichung umsetzen:



Beim Erhitzen von geeigneten harnstoffhaltigen (Meth)acrylnitril/(Meth)acrylsäurecopolymerisaten, die durch Polymerisation in Substanz dargestellt werden können, erhält man daher imidhaltige Schaumstoffe, deren Poren mit CO_2 gefüllt sind. In Abwesenheit von Harnstoff und anderen Treibmitteln bilden sich gelbliche, klare Kunststoffe. Alle (meth)acrylimidhaltigen Polymerisate zeichnen sich durch hohe Erweichungstemperaturen, hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegen die meisten organischen Lösungsmittel aus.

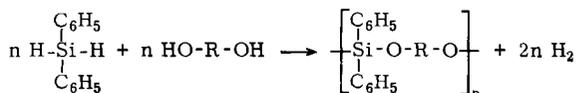
[*] Dr. G. Schröder, Dr. W. Gänzler, Dr. P. Huch und Dr. W. Metzger
Röhm und Haas GmbH
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Poly-dioxyarylen-diphenylsilane

Von Klaus-Dieter Steffen[*]

Die Darstellung hochmolekularer, thermoplastischer Poly-dioxyarylen-diorganosilane (auch Poly-organokieselsäureester genannt) gelingt durch Polykondensation von Dianilino-diorganosilanen mit Diphenolen^[1].

Nach einem weiteren, aus der niedermolekularen Chemie bekannten Verfahren lassen sich hochmolekulare Poly-dioxyarylen-diphenylsilane aus Diphenylsilan und Diphenolen unter Abspaltung von Wasserstoff herstellen.



Die Polykondensation kann in Lösung oder in der Schmelze nach Zugabe von Katalysatoren durchgeführt werden.

Durch Polykondensation sowohl von Dianilinodiphenyl-Plan als auch von Diphenylsilan mit Diphenolen wurden 12 sioly-dioxyarylen-diphenylsilane hergestellt, deren Glas- und Vicattemperaturen, Viskositäten und Molekulargewichte bestimmt wurden. An den Polymeren wurden Thermostabilitätsmessungen durch Registrierung des zeitabhängigen Gewichtsverlustes und Viskositätsabfalls durchgeführt.

[*] Dr. K.-D. Steffen
Dynamit-Nobel AG
521 Troisdorf, Postfach 114-117

[1] W. R. Dunnivant, R. A. Markle, R. G. Sinclair, P. B. Stickney, J. E. Curry u. J. D. Byrd, *Macromolecules* 1, 249 (1968).

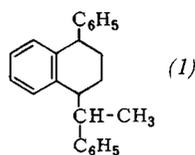
Über die Konstitution der Styrololigomeren aus der thermischen Polymerisation

Von Joachim Kurze, Dieter J. Stein (Vortr.), Petr Šimák und Rudolf Kaiser[*]

Bei der thermischen Polymerisation von Styrol entstehen in einer Nebenreaktion Oligomere. Nach Mayo^[1] handelt es sich um gesättigte und ungesättigte Dimere und Trimere des Styrols; er vermutete einen engen Zusammenhang zwischen der Oligomerenbildung und der Startreaktion der thermischen Styrolpolymerisation. Spätere Arbeiten anderer Autoren über die Struktur der Dimeren führten zu Widersprüchen.

Durch unabhängige Synthese der Oligomeren konnten wir die kürzlich von Brown^[2] vorgeschlagene Zuordnung weitgehend bestätigen: Hauptkomponenten der Dimerenfraction sind *trans*- und *cis*-1,2-Diphenylcyclobutan im Verhältnis etwa 3 : 1; in kleineren Mengen wurden noch 2,4-Diphenyl-1-buten und 1-Phenyltetralin nachgewiesen.

Hauptaufgabe dieser Arbeit war die Strukturaufklärung der trimeren Styrole. Wir konnten das vermutete Auftreten^[3] von 2,4,6-Triphenyl-1-hexen durch Synthese sichern; es ist zu etwa 30% in der Trimerenfraction enthalten. Weiterhin zeigten wir, daß die trimeren Styrole ohne olefinische Doppelbindungen (etwa 65% der Trimerenfraction) die vier isomeren, optisch inaktiven 1-Phenyl-4-(1-phenyläthyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthaline (I) sind. Die Struktur wurde durch



Dehydrierung zum optisch inaktiven 1-Phenyl-4-(1-phenyläthyl)naphthalin und dessen Vergleich mit einer authentischen Probe bewiesen.

Wir vermuten, daß die Tetrahydronaphthaline durch Rekombination der für die thermische Polymerisation verantwortlichen Startradikale im Lösungsmittelkäfig entstehen.

[*] Dr. J. Kurze, Dr. D. J. Stein, Dr. P. Šimák und
Dr. R. Kaiser
Badische Anilin- und Soda-Fabrik,
Kunststoff-Laboratorium
67 Ludwigshafen

[1] F. R. Mayo, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6133 (1953).

[2] W. G. Brown, *Makromolekulare Chem.* 128, 130 (1969).

[3] D. J. Stein u. H. Mosthaf, *Angew. makromolekulare Chem.* 2, 39 (1968).

Anionische Polymerisation von Methacrylnitril

Von H. Vankerckhoven, M. Van Beylen (Vortr.) und G. Smets[*]

Die anionische Polymerisation von Methacrylnitril wurde in Toluol bei tiefer Temperatur (ca. -75°C) kinetisch untersucht. Als Initiatoren dienten 1,1-Diphenylhexyllithium und

n-Butyllithium. In beiden Fällen wurde eine zweite Ordnung dem Initiator gegenüber beobachtet.

Bei der Polymerisation mit Butyllithium als Initiator treten bei niedrigen Initiatorkonzentrationen Induktionsperioden auf. Um mehr Auskünfte über die Initiationstufe zu bekommen, wurde die zeitliche Abnahme der Butyllithiumkonzentration gaschromatographisch verfolgt. Nur ein kleiner Teil des Initiators wird bei der Polymerisation verbraucht; ein großer Teil bleibt übrig. Aus den Molekulargewichten der Polymeren (etwa 2000–8000) wurde die Wirksamkeit der Initiatoren berechnet und festgestellt, daß die wachsenden Ketten „leben“.

[*] H. Vankerckhoven, Doz. Dr. M. Van Beylen und
Prof. Dr. G. Smets
Universität Leuven,
Laboratorium voor Macromoleculaire Scheikunde
Celestijnenlaan 200 F
B-3030 Heverlee (Leuven), Belgien

Die Polymerisation des 4-Methyl-1-pentens mit Ziegler-Katalysatoren

Von Heinrich Weber (Vortr.), Günther Kießling und Eberhard Blanck[*]

Die Polymerisation von 4-Methyl-1-penten mit dem Katalysator α -Titantrichlorid/Diäthylaluminiumchlorid liefert kristallines, isotaktisches Poly-4-methyl-1-penten. Mit Titan-tetrachlorid/Triäthylaluminium erhält man je nach Temperatur (-20 bis $+60^{\circ}\text{C}$) und Al/Ti-Verhältnis (0,2 : 1 bis 2 : 1) niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe (Olefine und Paraffine), ataktisches Poly-4-methyl-1-penten und isotaktisches Poly-4-methyl-1-penten. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ändert sich stark, wenn der Katalysator gealtert wird, d. h. die Katalysatorkomponenten bei 60°C miteinander reagieren können. In diesem Fall bilden sich keine niedrigmolekularen Reaktionsprodukte.

Es wurde gefunden, daß die niedrigmolekularen Olefine nicht nur aus Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren des 4-Methyl-1-pentens bestehen, sondern daß sich auch *trans*-Olefine und Paraffine bilden, die jeweils zwei C-Atome mehr als die Oligomeren enthalten. Diese beiden C-Atome stammen aus den Äthylgruppen des Triäthylaluminiums. Das Verhältnis von *trans*-Olefinen zu Paraffinen hängt stark von der Natur des verwendeten Lösungsmittels ab; in Aromaten ist der Paraffinanteil höher als in Aliphaten.

Versuche, bei denen anstelle von Triäthylaluminium Tris(äthylphenyl)aluminium eingesetzt wurde und weitere, die mit H_3COD abgebrochen wurden, stützen die Vorstellung, daß die Äthylgruppen aus Organotitangruppen enthaltenden Reaktionsprodukten der Katalysatorkomponenten stammen. Der vorgeschlagene Reaktionsablauf erklärt ferner die Bildung von *trans*-Olefinen und Paraffinen.

[*] Dr. H. Weber, Dr. G. Kießling und Dr. E. Blanck
Chemische Werke Hüls AG, Gruppe Ib/Forschung
437 Marl, Postfach 1180

Grenzen in der Anwendung der Gelchromatographie

Von Wolfgang Gerlich, Helmut Determann und Theodor Wieland (Vortr.)[*]

Perlförmige Gele aus regenerierter Cellulose, die aus Tetraminkupfer(II)-hydroxid- oder aus Xanthogenat-Lösung verschiedener Konzentrationen gewonnen waren, wurden als Medien für die Gelchromatographie mit insgesamt 21 Substanzen von 1–1000 nm Radius geeicht, indem der Elutionsparameter K_{av} als Funktion des Partikelradius aufgenommen wurde.

Die aus Xanthogenat durch Fällung mit Essigsäure erhaltenen perlförmigen Gele sind in Trennbereich und Trennleistung mit den bekannten schwach vernetzten Dextran- oder Agarose-Gele vergleichbar, in der mechanischen Stabilität