

merisiert, wird gestützt durch die Zunahme des Anteils der Verbindungen mit 1,4-*cis*-Struktur mit fallender Initiatorkonzentration:

Initiatorkonz. (mol/l)	1,4- <i>cis</i> -Struktur	
	Isopren	Butadien
$3 \cdot 10^{-2}$	80%	35%
$5 \cdot 10^{-3}$	95%	70%
$< 10^{-5}$	98%	

Die bewiesene Umlagerung löst den Widerspruch zwischen postuliertem Primärschritt und Struktur der gefundenen Produkte.

Die Monomerkonzentration im Polymeren und ihre Korrelation mit der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der heterogenen Polymerisation

Von O. F. Olaj (Vortr.), J. W. Breitenbach, H. Reif und K. J. Parth^[*]

Die Kenntnis der Monomerkonzentration, die unter den Bedingungen der heterogenen radikalischen Polymerisation in den Polymerpartikeln herrscht, sollte für das Verständnis der Kinetik der heterogenen radikalischen Polymerisation von großer Wichtigkeit sein.

Zur experimentellen Bestimmung der Monomerkonzentration in Polyvinylchlorid (PVC), das mit monomerem Vinylchlorid (VC) oder mit Gemischen aus VC und dem Lösungsmittel 1,2-Dichloräthan (DCÄ) in Gleichgewicht steht, wurde ein Verfahren entwickelt, das auf der Messung der quellungsbedingten Längenausdehnung massiver PVC-Stäbchen ($[\eta] = 113 \text{ ml/g}$ in Cyclohexanon bei 25°C) beruht. Die relative quellungsbedingte Volumenzunahme $\beta (= \Delta V/V_0)$ beträgt bei Quellung in reinem VC ($c_{VC} = 13.6 \text{ mol/l}$) bei 50°C 0.42; sie steigt mit steigendem DCÄ-Zusatz an und erreicht bei einer DCÄ-Konzentration von 5.3 mol/l (entsprechend einer VC-Konzentration von 8.3 mol/l) im Quellungsmittel einen Wert von ca. 1.85.

Unter der Annahme einer Additivität der Volumina lassen sich die Monomerkonzentrationen im Polymerinneren, c_{VC}^* , für jede Außenkonzentration s_{VC} aus den β -Werten berechnen. Der Einfluß der präferentiellen Aufnahme des DCÄ in das Polymere wurde durch Variation des Mengenverhältnisses Quellungsmittel-Polymeres erfaßt; die Präferenz für das Lösungsmittel DCÄ ist verhältnismäßig gering. Die erhaltenen c_{VC}^* -Werte gehen im Bereich, in dem die Polymerisation in den VCP-DCÄ-Systemen praktisch von Beginn an heterogen verläuft (d. h. bei c_{VC} zwischen ca. 8 und 13.6 mol/l), beginnend bei 4.0 mol/l in reinem VC, mit abnehmendem c_{VC} durch ein Maximum ($c_{VC}^* = 5.3 \text{ mol/l}$ bei $c_{VC} = 8 \text{ mol/l}$). Das bedeutet, daß die durch den DCÄ-Zusatz bedingte Abnahme des VC-Anteils am Quellungsmittel zunächst durch die dem höheren Quellungsgrad entsprechende Vergrößerung der Quellungsmittelaufnahme in das Polymere überkompensiert wird. Erst bei verhältnismäßig hohen DCÄ-Konzentrationen erfolgt schließlich eine Abnahme von c_{VC}^* mit sinkendem c_{VC} .

Die c_{VC}^* - c_{VC} -Kurve besitzt eine auffallende Ähnlichkeit mit der v_{Bi} - c_{VC} -Kurve der VC-Polymerisation bei konstanten Angebefbedingungen, die ebenfalls ein Maximum durchläuft. Daraus ergibt sich ein verhältnismäßig einfacher Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der heterogenen Polymerisation von VC.

Anders liegen die Verhältnisse im System Polyacrylnitril (PAN) Acrylnitril (AN) – Dimethylformamid (DMF). PAN ($[\eta] =$

800 ml/g in DMF bei 25°C) ist in DMF-AN-Gemischen bis zu einem DMF-Gehalt von ca. 70 Vol.-% praktisch unquellbar, so daß nur verschwindend kleine Monomerkonzentrationen im Polymerinneren vorliegen können. Dadurch bedingt kann auch keine so einfache Korrelation zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Monomerenkonzentration im Polymerinneren vorliegen können. Dadurch bedingt kann auch keine so einfache Korrelation zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Monomerkonzentration im Polymerinneren bestehen wie im System PVC-VC-DCÄ. Zur Beschreibung der Polymerisationskinetik sind hier kompliziertere Ansätze notwendig, die den extrem kleinen Monomerkonzentrationen im Polymerinneren Rechnung tragen.

Oligomerisierung von Äthylen

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé^[*]

Als Beispiel von „catalyst tailoring“ in der homogenen Katalyse wird die Oligomerisierung von Äthylen an Systemen auf der Basis von Ti(IV) und Alkylaluminiumverbindungen behandelt. Der Beitrag befaßt sich mit der systematischen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Natur der Liganden auf der Ti- und Al-Seite des katalytischen Komplexes einerseits und den Eigenschaften des Produktes (Lage der Doppelbindungen, Kettenlänge und Verzweigungsgrad des Oligomeren) andererseits. Als Folge der gewonnenen Erkenntnisse ergibt sich die Möglichkeit, die Oligomerisierung so zu lenken, daß überwiegend kurzkettige, lineare α -Olefine entstehen.

[*] Doz. Dr. G. Henrici-Olivé und Doz. Dr. S. Olivé
Monsanto Research S. A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

Binäre und ternäre Copolymerisation im System Vinylchlorid-Butadien-Maleinsäureanhydrid

Von W. Ring^[*]

Geringe Zusätze von Butadien zu Vinylchlorid vermindern bei radikalischer Initiierung im Anfangsstadium die Polymerisationsgeschwindigkeit erheblich. Fügt man Maleinsäureanhydrid in kleinen Mengen als drittes Monomer hinzu, steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder an.

Der beschleunigende Effekt des Maleinsäureanhydrid-Zusatzes ist nicht durch eine Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Butadien verursacht. Er ist vielmehr auf eine Steuerung des Copolymerisationsprozesses zurückzuführen, durch die der verzögernde, langsame Wachstumsschritt

$\sim \text{Butyl} \cdot + \text{Butadien}$

unterdrückt wird.

Während Vinylchlorid und Butadien entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der konventionellen Kinetik radikalischer Copolymerisation reagieren, zeigt das System Butadien-Maleinsäureanhydrid eine starke Tendenz zum alternierenden Wachstum. Vinylchlorid und Maleinsäureanhydrid dagegen bilden – außer bei extremer Zusammensetzung des Monomergemisches – Copolymere, in denen vinylchlorid im grundmolaren Überschuß vorliegt.

Das ternäre System verhält sich dementsprechend. Nur bei geeigneter Monomerzusammensetzung und/oder niedrigem Umsatz ist das molare Verhältnis Maleinsäureanhydrid: (Butadien + Vinylchlorid) im Copolymer gleich 1 : 1. Außerhalb dieser Bedingungen erhält man Copolymere, in denen Maleinsäurean-

[*] Dr. O. F. Olaj, Prof. J. W. Breitenbach, H. Reif und K. J. Parth
Institut für Physikalische Chemie der Universität
A-1090 Wien IX, Währinger Straße 12 (Österreich)

[*] Dr. W. Ring
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl