

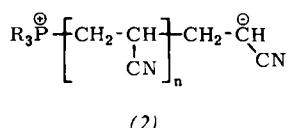
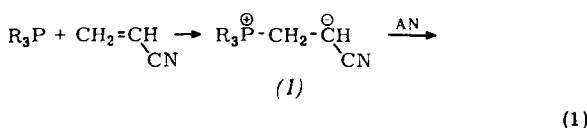
hydrid molar im Unterschluß vorliegt. Trotzdem ist der partielle Umsatz des Vinylchlorids unter Berücksichtigung der Konzentration des Butadiens im Monomergemisch in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid erheblich höher als in Abwesenheit des Termonomers.

Reaktionsmechanismen werden u. a. im Hinblick auf neuere Ergebnisse amerikanischer und japanischer Autoren über Donor-Acceptor-Komplex-kontrollierte Polymerisationen diskutiert.

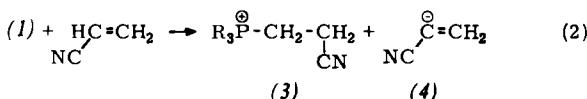
## Über die Bildung von Makrozwitterionen bei der anionischen Polymerisation von Vinylmonomeren mit tertiären Phosphanen

Von G. Franzmann, C. D. Eisenbach und V. Jaacks (Vortr.)<sup>[1]</sup>

Die Entstehung von Makrozwitterionen (2) aus Acrylnitril (AN) und einer nicht-ionischen Lewis-Base, z.B. Triäthylphosphoran, gemäß Gl. (1) wurde bereits 1955 von Horner et al.<sup>[1]</sup> postuliert:



Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen glaubten Enikolopyan et al.<sup>[2]</sup> dies bestätigt zu haben. Unsere Untersuchungen, bei denen derartiges Polycrylnitril durch fraktionierende Fällung und durch Gelchromatographie fraktioniert wurde, zeigten jedoch, daß unter den üblichen Polymerisationsbedingungen die zwitterionischen Ketten selbst in polaren Lösungsmitteln nicht über den Polymerisationsgrad 1 hinaus wachsen. Vermutlich ist der zur Ladungstrennung notwendige hohe Energieaufwand die Ursache dafür, daß Kettenübertragung nach Gl. (2) auftritt und nur niedermolekulare Phosphoniumionen (3) entstehen, während die Anionen (4) das Kettenwachstum auslösen:



Die Polymerisation von Methylenmalonsäure-diäthylester [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2$ ] mit Triphenylphosphoran in Chloroform verläuft hingegen nach dem Zwitterionen-Mechanismus analog Gl. (1). Dieses Monomere besitzt keinen aciden Wasserstoff, der zu einer Übertragung gemäß Gl. (2) führen könnte. In den durch fraktionierende Fällung und durch Gelchromatographie erhaltenen Polymerfraktionen wurden die Phosphoniumgruppen spektroskopisch nachgewiesen und bestimmt. Es entstanden Polymere, in denen nahezu eine Phosphoniumgruppe pro Polymerkette enthalten ist.

[\*] Dipl.-Chem G. Franzmann, Dipl.-Chem. C. D. Eisenbach und Dr. V. Jaacks  
Institut für organische Chemie der Universität  
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[1] L. Horner, H. Jürgeleit u. K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. 591, 108 (1955).

[2] E. V. Kochetov, M. A. Markevitch u. N. S. Enikolopyan, Doklady Akad. Nauk SSSR 180, 143 (1968); E. V. Kochetov, A. A. Berlin, E. M. Masalskaya u. N. S. Enikolopyan, Vysokomolek. Soedin. A 12, 1118 (1970).

## Energie- und Entropieparameter der Zustandsformen von Carbanionen aus der Polymerisationskinetik und aus Leitfähigkeitsmessungen an Polystyrylnatrium in polaren organischen Lösungsmitteln

Von M. Chmelić, B. J. Schmitt und G. V. Schulz (Vortr.)<sup>[1]</sup>

Die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren zeigt zwei kinetisch ungewöhnliche Effekte: 1. In Lösungsmitteln verschiedener Polarität variiert die Polymerisationsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen um bis zu fünf Größenordnungen; 2. die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante scheint in völligem Widerspruch zur Arrheniusgleichung zu stehen.

Zur Lösung der hierdurch aufgeworfenen Probleme wurde 1965 folgendes Modell vorgeschlagen<sup>[1]</sup>: Die carbanionische Endgruppe kommt in drei wohldefinierten Formen (Kontaktionenpaar, solvatgetrenntes Ionenpaar und freies Anion) vor, welche Monomeres mit größerenordnungsgemäß verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten addieren. Lösungsmittel und Temperatur beeinflussen in erster Linie die Gleichgewichte zwischen den drei Formen und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ihr direkter Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten hält sich im Rahmen auch sonst üblicher Lösungsmitteleffekte.

Es wurden experimentelle und theoretische Methoden entwickelt, um aus der Polymerisationskinetik die Lage der Gleichgewichte und die Geschwindigkeitskonstanten der drei Formen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel zu bestimmen<sup>[2]</sup>. Hieraus ergeben sich die Enthalpie- und Entropieunterschiede zwischen diesen sowie die Dissoziationskonstanten und die Arrheniusparameter der Addition an die drei Formen. Leitfähigkeitsmessungen an „lebenden“ Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln über größere Temperaturbereiche führen zu Dissoziationskonstanten, die mit den kinetisch ermittelten übereinstimmen. Sie beweisen die Existenz der drei Formen der carbanionischen Endgruppe und erlauben die Bestimmung der thermodynamischen Parameter der entsprechenden Gleichgewichte.

[\*] Dr. M. Chmelić, Dr. B. J. Schmitt und Prof. Dr. G. V. Schulz  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[1] W. K. R. Barnikol u. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. N. F. 47, 89 (1965).

[2] L. Böhm, M. Chmelić, G. Löhr, B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., im Druck.

## Moleküle als Sonden zum Studium von Polymerstrukturen und Wechselwirkungen in fester Phase (inverse Gaschromatographie)

Von J. E. Guillet<sup>[1]</sup>

Neuere Experimente in unserem Laboratorium haben ergeben, daß mit gaschromatographischen Techniken Informationen über Polymerstrukturen und Wechselwirkungen in fester Phase erhalten werden können. Um Irreführungen zu vermeiden, ziehen wir es allerdings vor, statt von gaschromatographischen Untersuchungen von Studien mit molekularen Sonden zu sprechen.

Bei den Versuchen wird ein Gasstrom (Sonden-Molekül und Trägergas) durch ein enges Rohr geleitet, das innen dünn mit dem zu untersuchenden Polymeren überzogen ist oder in dem sich ein inerter Träger mit einer dünnen Schicht des Polymeren

[\*] Prof. Dr. J. E. Guillet  
Department of Chemistry,  
University of Toronto (Canada) und  
F-67 Strasbourg (Frankreich)

befindet. Die Sonden-Moleküle diffundieren in alle Richtungen; dieser Bewegung überlagert ist eine Vorwärtsbewegung mit der Geschwindigkeit  $U$ , die durch den Strom des inerten Gases aufrechterhalten wird. Im allgemeinen wird jedes Sonden-Molekül eine Geschwindigkeitskomponente  $U_p$  senkrecht zur Strömungsrichtung haben, so daß es auf den Polymerüberzug auftrifft. Falls keine Wechselwirkung mit dem Polymeren stattfindet, wird sich die Geschwindigkeitskomponente  $U_f$  (in Strömungsrichtung) nicht ändern. Jede Wechselwirkung verringert dagegen die Vorwärtsbewegung der Sonden-Moleküle. Aus der Geschwindigkeitsänderung können durch recht einfache physikalisch-chemische Überlegungen Art und Stärke der Wechselwirkung abgeleitet werden.

Wir berichten über die Verwendung von Kohlenwasserstoffen wie Decan und Hexadecan als Sonden-Moleküle bei einem inversen chromatographischen Versuch, bei dem mehrere Polymere als stationäre Phasen dienen. Die kristallinen Bereiche der Polymeren werden von den Sonden-Molekülen nicht durchdrungen; demnach kann der kristalline Anteil aus chromatographischen Retentionsdaten ermittelt werden. Ebenfalls können Diffusionskonstanten und Glastemperaturen abgeschätzt werden.

Außerdem wurden isotherme Umwandlungen der Polymeren studiert. Unter Verwendung eines automatischen Injektionsapparates wurde die Kristallisierungsgeschwindigkeit mehrerer Polyäthylen- und Polypropylenproben bei einer Reihe von Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse stimmen gut mit dilatometrisch erhaltenen Werten an ähnlichen Polymeren überein.

Studien an glasartigen Polymeren wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid gaben deutliche Hinweise auf andere Umwandlungen, wie  $T_g$ , bei denen sich die Beweglichkeit von Polymersegmenten ändert.

Die Grundgleichungen der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie verknüpfen den Aktivitätskoeffizienten des Gelösten mit dem experimentellen spezifischen Retentionsvolumen. Die Anwendung dieser Gleichungen auf polymerhaltige Systeme wird dadurch erschwert, daß ein Molekulargewicht des Polymeren definiert werden muß. Dies kann man umgehen, indem man die Aktivität des Gelösten einsetzt, die ohne Kenntnis des genauen Molekulargewichts aus dem experimentellen Retentionsvolumen erhalten werden kann. Die Anwendung der statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen auf diesen Fall ergab, daß die experimentellen Werte des Retentionsvolumens direkt zur Berechnung der thermodynamischen Parameter für die Wechselwirkung zwischen Lösung und Gelöstem benutzt werden dürfen. Diese Parameter können nach dem konventionellen Konzept von Flory und Huggins ausgedrückt werden. Man kommt schließlich zu charakteristischen Werten des  $\chi$ -Parameters. Dies wird am Beispiel von n-Alkan/Polyäthylen demonstriert.

## Die Pyro-Feldionenmassenspektrometrie (PFIMS) als wirksame Methode zur Ermittlung von Struktur und Abbauverhalten von Polymeren und Copolymeren

Von Dieter Hummel (Vortr.), Kurt Rübenacker, Heinz-Jürgen Düssel und Theo Scheren<sup>[1]</sup>

Bei der PFIMS wird die Probe (einige  $\mu\text{g}$ ) in einem Goldiegelchen etwa 5 mm von einem Pt-Ionisationsdraht (2 bis 4  $\mu\text{m}$ , +8000 V) entfernt isotherm oder nach einem Temperaturprogramm pyrolysiert. Bei der Ionisation der Molekülbruchstücke am Emitterfaden tritt nur geringfügige zusätzliche Fragmentierung ein. Als Auffänger dient ein SEV<sup>[1]</sup> (Ströme  $> 10^{-19} \text{ A}$ ), registriert wird mit einem direktschreibenden Licht- (15 s für

[1] Prof. Dr. D. Hummel, Dipl.-Phys. K. Rübenacker, cand. rer. nat. H. J. Düssel und cand. rer. nat. Th. Scheren  
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität 5 Köln I, Zülpicher Straße 47

den Massenzahlbereich 10 bis 300) oder einem Elektronenstrahlzillographen (praktisch momentan).

Das Verhalten von Polymeren, die beim Abbau einen hohen Anteil an Mono- und Oligomeren liefern, wird an den Beispielen Polyisobuten, Polystyrol, Polypropen und Polyacrylnitril (PAN) gezeigt. Als besonders charakteristisches Beispiel für Seitengruppenabspaltung unter Bildung von Polyenen und Aromaten wird Polyvinylchlorid (PVC) diskutiert.

Binäre Copolymeren lassen sich nach ihrem Abbauverhalten stark vereinfachend in drei Gruppen einteilen: 1. Bevorzugter Bruch an den Heteroverknüpfungen: Herausbrechen der Sequenzen. 2. Bevorzugte Brüche in den Homosequenzen der einen oder beider Komponenten: Bildung charakteristischer Heterobruchstücke. 3. Glatter Bruch sowohl der Homo- als auch der Heteroverknüpfungen: Weitgehende Rückbildung der Mono-(Oligo-)meren, keine Bevorzugung oder Benachteiligung der Heteroverknüpfungen. Als Beispiele werden diskutiert: Polysulfone (1), Vinylchlorid-Propylen und  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril (2),  $\alpha$ -Methylstyrol-Methylmethacrylat (3).

Von besonderer Bedeutung kann die PFIMS sein, wenn ein System (Homo- oder Copolymerisat) nach unterschiedlichen Mechanismen polymerisieren kann und dabei strukturell verschiedene Produkte liefert. Dies wird am Beispiel der Copolymeren aus Vinylchlorid und Propylen und Polymeren des Vinylphenylmethylendisulfons gezeigt. (Die letzteren Untersuchungen wurden zusammen mit H. Ringsdorf durchgeführt.)

[1] SEV = Sekundärelektronenvervielfacher.

## Zur Ermittlung von Sequenzlängenverteilungen aus der Pyrolyse markierter und nichtmarkierter Äthylen-Propylen-Copolymeren

Von Josef Exner, Michael Seeger und Hans-Joachim Cantow (Vortr.)<sup>[1]</sup>

Die Eigenschaften Copolymerer hängen nicht nur von deren Brutt Zusammensetzung, sondern auch von der Verteilung der sie aufbauenden, unterschiedlichen Sequenzen ab. Es wird über Versuche berichtet, aus der durch thermische Degradation von Äthylen-Propylen-Copolymeren erhaltenen Verteilung von Fragmenten die der Sequenzen in den Makromolekülen zu berechnen.

Die Anwendung der Pyrolyse auf solche Untersuchungen setzt voraus, daß die wesentlichen Strukturmerkmale der Polymerkette in den Spaltprodukten wiederkehren. Dies ist insbesondere dann aussichtsreich, wenn man die Pyrolyse so leitet, daß bevorzugt längere Bruchstücke entstehen. Entsprechend depolymerisierten wir hydrierend, wobei wir den Pyrolysat mit einer gaschromatographischen, temperaturprogrammierten Trennsäule koppelten<sup>[1, 2]</sup>.

Um unsere aus der experimentell erhaltenen Fragmentverteilung unter Annahme plausibler Spaltungsmechanismen berechneten Sequenzlängenverteilungen unabhängig nachprüfen zu können, stellten wir unter kinetisch definierten Bedingungen Copolymeren mit vorausberechnbarem Sequenzaufbau her. Die Annahme der Überlagerung einer bevorzugten  $\alpha$ -Spaltung am tertiären Kohlenstoff mit einer statistischen in den Äthylenequenzen führt bereits zu einer recht zuverlässigen Berechnung der Verteilung der Äthylenequenzen aus der der linearen Fragmente<sup>[1, 3]</sup>. Zu Isoalkanen führende Spaltungen werden zusätz-

[1] Dr. J. Exner

Institut für makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)  
1969/1970 Gastdozent in Freiburg

Institut für makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)

Dipl.-Phys. M. Seeger und Prof. Dr. H.-J. Cantow  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31