

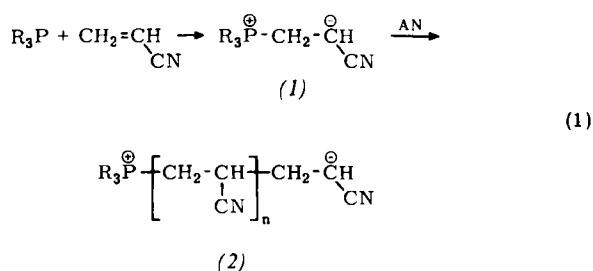
hydrid molar im Unterschluß vorliegt. Trotzdem ist der partielle Umsatz des Vinylchlorids unter Berücksichtigung der Konzentration des Butadiens im Monomergemisch in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid erheblich höher als in Abwesenheit des Termonomers.

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

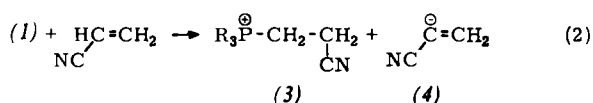
## Über die Bildung von Makrozwitterionen bei der anionischen Polymerisation von Vinylmonomeren mit tertiären Phosphanen

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

Die Entstehung von Makrozwitterionen (2) aus Acrylnitril (AN) und einer nicht-ionischen Lewis-Base, z. B. Triäthylphosphan, 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 derartige Polyacrylnitril 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 Methylmalonsäure-diäthylester  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2]$  mit Triphenylphosphan 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-Straße 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. Chmeliř, B. J. Schmitt und G. V. Schulz (Vortr.)<sup>[\*]</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 größenordnungsgemäß 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 Lösungsmittelleffekte.

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. Chmeliř, 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. L. Böhm, M. Chmeliř, G. Löhr, B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Fortsch. Hochpolymeren-Forsch., im Druck.

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

Von J. E. Guillet<sup>[\*]</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)