

lich diskutiert. Es wird belegt, daß die erhaltenen Sequenzlängenverteilungen nicht kinetisch von den Bedingungen der Pyrolyse und der Trennung abhängen.

Die Radiogaschromatographie der Fragmente aus markierten Copolymeren führt noch zu einer wesentlichen Verschärfung der analytischen Aussage. Dazu stellten wir zusätzlich am α -CH₃ mit Tritium markierte Copolymeren definierter Struktur her und untersuchten ihre Spaltprodukte parallel mit dem Flammenionisationsdetektor auf den Kohlenstoffgehalt und mit dem Strahlungsdetektor auf die Aktivität hin.

Unter anderem erwiesen sich die n-Alkane als aktiv. Die Spaltung an den tertiären C-Atomen erfolgt also in der Kette. Die auf die Masse bezogene Aktivität der n-Alkane ist ihrer Kettenlänge etwa umgekehrt proportional. Die Intensitäten der sich jeweils überlagernden beiden größten „Iso-Signale“ erscheinen aber je nach Detektor in unterschiedlichem Verhältnis. Daraus ergeben sich Aufschlüsse über Aufbau und Spaltungsmechanismen der Intersequenz-Spaltstücke.

Auch Terpolymere mit einem relativ geringen Anteil der dritten Komponente erscheinen auf den Sequenzaufbau hin analysierbar.

[1] L. Michajlov, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1968, 9, 325 (1968)

[2] L. Michajlov, P. Zugenmaier u. H.-J. Cantow, Polymer (London) 9, 325 (1968).

[3] L. Michajlov, H.-J. Cantow u. P. Zugenmaier, Polymer (London), im Druck.

Sequenzkinetik bei polymeranalogen Reaktionen durch Monte-Carlo-Simulation und NMR-Untersuchungen

Von Ernst Klesper (Vortr.), Wolfram Gronski und Volker Barth^[*]

Wird ein Polymeres einer polymeranalogen Reaktion unterworfen, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit der umzusetzenden Gruppen von der Art der benachbarten Gruppen abhängen, z.B. davon, ob die unmittelbar benachbarten Monomereinheiten bereits reagiert haben oder nicht. Ein derartiger kooperativer Effekt von benachbarten Monomereinheiten bewirkt, daß die Bildungsgeschwindigkeiten bestimmter Sequenzen von Monomereinheiten von den Geschwindigkeiten abweichen, die bei Abwesenheit eines solchen Effektes, d. h. bei regellosem Statistik des Copolymeren, gefunden werden.

Durch Monte-Carlo-Simulation mit einem Digitalrechner sowie einem einfachen Würfelverfahren wurde die Umsetzung eines Homopolymeren zu einem binären Copolymeren nachgebildet. Der Modellreaktion wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur davon abhängen, ob eine umgesetzte Monomereinheit von zwei nicht umgesetzten Einheiten, nur einer oder keiner umgesetzten Monomereinheit umgeben ist. Dabei wurden die Monomereinheiten einmal durch Zufallszahlen in nicht regelloser Weise aufgerufen und dann durch eine weitere Zufallszahl entschieden, ob ein Umsatz der Einheit gegeben ist, oder aber die Monomereinheiten wurden der Reihe nach, vom Ende her fortschreitend, aufgerufen und gegebenenfalls umgesetzt. Beide Arten der Durchführung erwiesen sich bei ausreichend geringer Geschwindigkeit der Modellreaktionen als gleichwertig. Die Abzählung der entstehenden Modellketten ergab die relativen Häufigkeiten für die Diaden, Triaden, Tetraden und höheren Sequenzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Zufallszahlen oder vom Umsatz.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Monte-Carlo-Simulation kann eine Anpassung an entsprechend experimentell gefundene Sequenzhäufigkeit-

[*] Dr. E. Klesper, Dipl.-Phys. W. Gronski und Dipl.-Chem. V. Barth
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

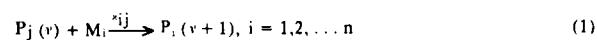
umsatz-Kurven erzielt werden; dadurch lassen sich die Verhältnisse der drei experimentellen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Mit Hilfe der simulierten Modellketten sind außerdem Aussagen darüber möglich, in welchem Umfang Reversibilität der Ketten vorliegt, und ob die Häufigkeiten auch langer Sequenzen mit Hilfe bedingter Wahrscheinlichkeiten niedriger Markoffscher Ordnung vorausberechnet werden können. Um ferner die Nachbargruppeneffekte auch ohne die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zu charakterisieren, wurden bedingte Wahrscheinlichkeiten eingeführt, die den statistischen Effekt der nächsten Nachbarn in beiden Richtungen der Kette wiedergeben. Die Monte-Carlo-Untersuchung wurde durch voraussetzungsfreie Aufstellung der formalkinetischen Differentialgleichungen für polymeranaloge Umsetzungen mit drei Geschwindigkeitskonstanten ergänzt.

Bei der partiellen Hydrolyse von Polymethylmethacrylat zu Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymeren wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die – außer zu regeloser Verteilung – auch zu alternierender und blockartiger Verteilung von Triaden führten. Da alle Triadenhäufigkeiten durch NMR-Spektroskopie unmittelbar bestimmt werden können, eignet sich diese polymeranaloge Umsetzung für eine Untersuchung der Kinetik der Sequenzen. Die bei der Hydrolyse in wässriger Lösung mit einem Überschuß an KOH entstehende alternierende Struktur ist auf eine verlangsamte Hydrolyse von solchen Monomereinheiten zurückzuführen, die als Nachbarn bereits umgesetzte Monomereinheiten mit Carboxylatgruppen besitzen. Hingegen beruht die mit einem Überschuß an KOH entstehende blockartige Struktur auf einer Beschleunigung der Hydrolyse durch benachbarte, Carboxylgruppen tragende Monomereinheiten.

Zur Molekulargewichtsverteilung von n-komponentigen Copolymeren (n > 2) in „Living Polymer“-Systemen

Von Fritz Horn und Joachim Klein (Vortr.)^[*]

Unter der Annahme eines unmittelbar bei Initiatorzugabe erfolgenden Startes (k_s, k_w) kann das Kettenwachstum in einem „Living Polymer“-System durch Gl. (1) beschrieben werden:



Dabei bedeuten $P_i(v)$: Polymerspezies der mit dem Monomeren vom Typ j gebildeten reaktiven Endgruppe und dem Polymerisationsgrad v ; M_i : Monomer des Typs i in einem Gemisch aus n copolymerisierenden Monomeren; x_{ij} : Wachstums-Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion eines Monomeren vom Typ M_i mit einer Polymerendgruppe des Typs j .

Ist nach Gl. (2)

$$u(v, t) = (u^1, u^2, \dots, u^n)^T \quad (2)$$

der Kolonnenvektor, der die Konzentration an Endgruppen der Ketten mit dem Polymerisationsgrad v zur Zeit t angibt, d. h.

$$u^i(v, t) = [P_i(v, t)] \quad (3)$$

und wird außerdem die Einhaltung konstanter Monomerenkonzentration vorausgesetzt, so lautet die dynamische Gleichung der Endgruppenkonzentrationen:

$$u(v, t) = K u(v-1, t) - D u(v, t) \quad (4)$$

mit

[*] Prof. Dr. F. Horn
Department of Chemical Engineering
University of Rochester
Rochester, N. Y. 14627 (USA)

Doz. Dr. J. Klein
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

$$K = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ k_{n1} & k_{n2} & \cdots & k_{nn} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad D = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n k_{i1} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^n k_{i2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sum_{i=1}^n k_{i3} & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \sum_{i=1}^n k_{in} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Hierbei sind k_{ij} die nach

$$k_{ij} = x_{ij} [M_i] \quad (6)$$

erhaltenen Pseudokonstanten 1. Ordnung für das Kettenwachstum. Durch Lösung aus Gl (4) für die ersten drei Momente

$$\sum_{k=1}^{\infty} u(r, t) \cdot r^k, k = 0, 1, 2$$

abgeleiteten Differentialgleichungen können Aussagen für einige Größen für alle Zeiten $t > 0$ gewonnen werden.

Dazu gehören: 1. Die Konzentrationsverteilung der Endgruppen als Funktion der Zeit. 2. Die Beziehung der Endgruppenverteilung als Funktion der Zeit zur Endgruppenverteilung als Funktion der Kettenlänge (Markoffprozeß). 3. Das Zahlenmittel der Polymerisationsgrade für Klassen von Spezies, die durch eine bestimmte Endgruppe charakterisiert sind, sowie für die Gesamtsubstanz.

Für andere Größen, die mit Hilfe des zweiten Momentes von u abzuleiten sind, gestaltet sich die Behandlung des Problems für kleine Zeiten (Polymerisationsgrad) zu komplex. Hier können jedoch in einfacher Weise wertvolle Informationen über sogenannte asymptotische Größen gewonnen werden.

Dazu gehören vor allem die neu definierte Dispersionszahl

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma^2(t)}{r(t)} \approx \Theta = \bar{P}_* - \bar{r} \quad (7)$$

für welche die Aussage $\Theta > 1$ allgemein bewiesen werden kann.

$\Theta = 1$ gilt dabei für die Homopolymerisation ($n = 1$) sowie für ausgezeichnete Fälle der Copolymerisation ($n > 1$). Der Einfluß der Monomerenkonzentration, der nach Gl. (6) die Größen k_{ij} bestimmt, auf die Größen Θ wird insbesondere diskutiert.

Stereokontrolle bei radikalischen Polymerisationen

Von H.-G. Elias (Vortr.) und Paul Göldi^[*]

Zwischen der Konstitution eines Monomeren und der Taktizität eines radikalisch hergestellten Polymeren ließen sich bislang keine einfachen Beziehungen aufstellen. Versagt z.B. der direkte Vergleich der Syndiotaktizität von bei gleichen Temperaturen hergestellter Polymeren und auch Parameter, die die Abweichung von der Bernoulli-Statistik angeben. Als geeignet erweisen sich dagegen die Größen T_o und $\Delta\Delta H_o^*$, die sich aus der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Verhältnisses der bei der Polymerisation gebildeten Molenbrüche an iso- sowie syndiotaktischen Diaden ermitteln lassen. Die Kompensationstemperatur T_o gibt dabei an, bei welcher Temperatur sich die Lösungsmitteneinflüsse auf die Temperatur gerade so weit kompensieren, daß unabhängig vom Lösungsmittel immer die gleiche Taktizität erhalten wird. Zwischen T_o und $\Delta\Delta H_o^*$ bestehen sowohl bei Vinyl- als auch bei Acrylmonomeren lineare Beziehungen. T_o hängt in der Reihe der Vinylmonomeren noch von der Größe der Substituenten und deren Wechselwirkung ab.

[*] Prof. Dr. H.-G. Elias und Dipl. Ing.-Chem. P. Göldi
Techn.-Chem. Laboratorium ETH,
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

Bestimmung der Uneinheitlichkeit von anionischen Polystyrolpräparaten durch Phasenverteilungschromatographie (PDC)

Von R. H. Casper (Vortr.) und G. V. Schulz^[*]

Zur Phasenverteilungschromatographie von Polystyrol werden Glaskugeln, die mit einem dünnen Film aus hochmolekularem Polystyrol ($M = 8 \cdot 10^6$) überzogen sind, zusammen mit Cyclohexan in eine temperierte Metallkolonne (VA-Stahl) gefüllt. Der Polymerfilm quillt dabei zu einer ca. 3000 Å dicken Gel-Schicht auf. Die zu fraktionierende Polymerprobe, deren mittlerer Polymerisationsgrad etwa um eine Größenordnung kleiner als der Polymerisationsgrad des Polymerfilms ist, wird in Cyclohexan gelöst und am Kolonnenkopf injiziert. Danach spült man die Probe mit reinem Cyclohexan durch die Kolonne.

Zur formalen Beschreibung der Wanderung des Polymeren durch die Kolonne ist das Modell einer flüssig/flüssig-Verteilungschromatographie geeignet. Jeder Polymerisationsgrad P verteilt sich nach Maßgabe seines Verteilungskoeffizienten $K(P)$ (Verhältnis der Konzentrationen des Polymeren P in der Gel- bzw. Sol-Phase) zwischen der stationären Gel-Phase und der mobilen Sol-Phase. $K(P)$ und damit das Elutionsvolumen nehmen sich mit abnehmender Temperatur und steigendem Polymerisationsgrad zu. Das Elutionsvolumen $V_e(P)$ hängt von P nach folgender Gleichung ab:

$$V_e(P) = V_e^0 \left[1 + \frac{K(P)}{r_v} \right]. \quad (1)$$

r_v = Verhältnis der Volumina von Sol- und Gel-Phase
 V_e^0 = Volumen der Gesamten Sol-Phase in der Kolonne

Unter der Voraussetzung, daß sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden, kann $K(P)$ aus $V_e(P)$ bestimmt werden. Unabhängig davon ist es möglich, $K(P)$ auf der Basis der Flory-Huggins-Gleichung für den Fall des Phasengleichgewichts zu berechnen. Die thermodynamisch berechneten Werte stimmen gut mit den chromatographisch bestimmten Werten überein. Es kann sowohl rechnerisch als auch experimentell gezeigt werden, daß die P -Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten durch die Gleichung:

$$K(P) = \exp(\epsilon \cdot P) \quad (2)$$

wie sie von Brønsted sowie von Schulz bereits verwendet wurde, beschrieben werden kann. Daraus kann man schließen, daß die Retention aufgrund einer Verteilung der Polymeren zwischen zwei flüssigen Phasen zustande kommt und daß die Chromatographie zumindest annähernd unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt.

Die Breite der Elutionskurve eines Polymergemisches hängt – außer von der Kolonnentemperatur und dem mittleren Polymerisationsgrad – von der Breite der Molekulargewichtsverteilung ab. Umgekehrt kann man aus der Breite der Elutionskurve, wenn die Dispersionsverbreiterung und der Typ der Molekulargewichtsverteilung (Poisson-, Gauß- oder Schulz-Verteilung) bekannt sind, die Uneinheitlichkeit der Probe bestimmen. Voraussetzung hierzu ist, daß die Polymeren unabhängig voneinander die Kolonne passieren. Unter der weiteren – experimentell verifizierbaren – Voraussetzung, daß das Konzentrationsprofil einer einzelnen Komponente P beim Verlassen der Kolonne durch eine Gauß-Glockenkurve mit der Varianz σ beschrieben werden kann, ist die Elutionskurve eines polydispersen Gemisches mit der differentiellen Massenverteilung $H(P)$ durch die Gleichung

$$C(V) = f \cdot v \int_0^{\infty} H(P) \cdot v \exp \left[- \left(\frac{V - Vg(1 + \frac{K(P)}{r_v})}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \cdot dP \quad (3)$$

[*] R. H. Casper und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15