

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 Copolymere 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 regelloser 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 unumgesetzte Monomereinheit von zwei nicht umgesetzten Einheiten, nur einer oder keiner unumgesetzten 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 entsprechende 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

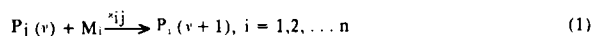
Umsatz-Kurven erzielt werden; dadurch lassen sich die Verhältnisse der drei experimentellen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Mit Hilfe der simulierten Modellketten sind außerdem Aussagen darüber möglich, in welchem Umfang Reversibilität der Ketten vorliegt, und ob die Häufigkeiten auch langer Sequenzen 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 polymeranalogue Umsetzungen mit drei Geschwindigkeitskonstanten ergänzt.

Bei der partiellen Hydrolyse von Polymethylmethacrylat zu Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymeren wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die – außer zu regelloser Verteilung – auch zu alternierender und blockartiger Verteilung von Triaden führten. Da alle Triadenhäufigkeiten durch NMR-Spektroskopie unmittelbar bestimmt werden können, eignet sich diese polymeranalogue 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 ($k_s \gg k_w$) 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; κ_{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