

Zweck notwendigen Genauigkeit ermitteln kann. Wir verwenden hierfür die Methode der Fällungschromatographie, wobei wir die Fraktionen über gelpermeationschromatographische Methoden kontrollieren. Durch Überlappingsversuche kann man die Breite der Fraktionen und damit die Wirksamkeit der Fraktionierung quantitativ abschätzen. Diese Versuche zeigen, daß man Uneinheitlichkeiten von Polymerisaten im Bereich von 0.5 bis $2.0 \cdot 10^{-2}$ mit einem Fehler von etwa $\pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ bestimmen kann.

Aus der Temperaturabhängigkeit der nach dieser Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Übergangsreaktionen für Polystyrylnatrium in THP und THF ergeben sich deren Arrhenius-Parameter. In DME dagegen sind die Uneinheitlichkeiten im gesamten Temperaturbereich sehr nahe denen der Poisson-Verteilung, so daß man daraus schließen muß, daß die Übergangsgeschwindigkeiten in diesem Lösungsmittel größer als die Additions-geschwindigkeiten sind.

[1] R. V. Figini, Makromolekulare Chem. 71, 193 (1964); 107, 170 (1967).

[2] L. L. Böhm, Z. Phys. Chem. N. F. 72, 199 (1970).

[3] M. Chmelik, B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1971, Angew. Chem. 83, 371 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 354 (1971); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 830 (1971).

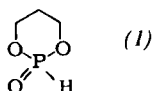
[4] B. J. Schmitt u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 142, 325 (1971).

[5] L. L. Böhm u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem., im Druck.

Über die Polykondensation von Diäthylphosphit mit aliphatischen Diolen

Von W. Vogt (Vortr.) und S. Balasubramanian^[*]

Die Kondensationsreaktion zwischen Diäthylphosphit und aliphatischen Diolen vom Typ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ ($x=2-6$ und 8) wurde untersucht. Dabei zeigte sich, daß je nach der Anzahl x der Methylengruppen, die zwischen den beiden OH-Gruppen stehen, sehr unterschiedliche Produkte erhalten werden. Polymere mit Kondensationsgraden über 10 entstehen nur bei $x \geq 6$. Bei $x < 6$ werden die Molekulargewichte durch eine parallel zur Polyumesterung verlaufende Ätherbildung niedrig gehalten; die Bildung einer Ätherbindung ist nämlich formal der Abspaltung eines Moleküls Wasser gleichzusetzen, das letztlich in Form saurer P—OH-Gruppen erscheint, die unter den angewendeten Bedingungen nicht zu einer Kondensation mit den Diolen fähig sind. Diese Ätherbildung ist besonders ausgeprägt bei den Reaktionen mit 1,5-Pentandiol und 1,4-Butandiol, in deren Verlauf große Menge der cyclischen Äther Tetrahydropyran (ca. 30 Mol-%) bzw. Tetrahydrofuran (ca. 80 Mol-%) entstehen. Bei Verwendung von 1,3-Propandiol wird ein ganz anderes Hauptprodukt erhalten, nämlich das 2-Oxo-perhydro-1,3,2-dioxaphosphorin (1) (ca. 80 Mol-%).



Die Bildung aller dieser Reaktionsprodukte läßt sich unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zwanglos verstehen,

[*] Dr. W. Vogt und S. Balasubramanian
1. Ordinariat des Organisch-Chemischen Institutes der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

wenn man die plausible Annahme macht, daß immer die Reaktionen schnell, d.h. bevorzugt sind, die über fünf- oder sechsgliedrige Zwischenstufen verlaufen können.

Chemische Reaktionen an Einkristallen aus Copolymeren

Von N. Wiemers (Vortr.), H. J. Sterzel, E. W. Fischer und G. Wegner^[*]

Die sogenannten Polymer-Einkristalle dienen als wichtige Modelle für den festen Zustand kristalliner Hochpolymerer. Infolge des Phänomens der Kettenfaltung bestehen diese lamellaren Einkristalle aus einem Innenbereich hoher Kristallinität und aus amorphen Deckflächen, in denen die Kettenfalten lokalisiert sind. Chemische Reaktionen finden nun mit höherer Geschwindigkeit in den amorphen, flüssigkeitsähnlichen Deckschichten als in den kristallinen Innenbereichen statt. Dies ist die Grundlage von Experimenten, mit denen die Struktur der amorphen Deckflächen aufgeklärt werden kann.

Ein Problem, das mit chemischen Methoden gelöst werden kann, ist die Struktur von Einkristallen aus Copolymeren. Während der Kristallisation kann eine Art von Phasentrennung zwischen den Comonomereinheiten stattfinden. Es ist wichtig zu wissen, ob sich die Comonomereinheiten in den amorphen Deckflächen anreichern oder in die kristallinen Bereiche eingebaut werden, um die thermodynamischen Eigenschaften solcher Kristalle korrekt beschreiben zu können.

An Copolymeren aus 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan und Propiolacton sowie an Copolymeren aus L-(–) und DL-Lactid wurden solche Untersuchungen vorgenommen. Durch selektive Hydrolyse von Esterbindungen in den amorphen Deckschichten konnte die Zahl der Comonomereinheiten in diesen Bereichen eindeutig bestimmt werden, und zwar durch Vergleich der analytischen Daten vor und nach chemischer Behandlung der suspendierten Einkristalle. Eine Korrelation zwischen diesen Daten und Ergebnissen der Röntgen-Kleinwinkelstreuung, der Elektronenmikroskopie und der Differentialkalorimetrie ist möglich.

Bei den untersuchten Copolymeren tritt stets eine Anreicherung der Comonomereinheiten in den Deckflächen auf. Ein Einbau in die kristallinen Bereiche erfolgt praktisch nicht. Mit den entwickelten Methoden läßt sich ferner die Verteilung der nicht kristallisierbaren Comonomereinheiten bei unterschiedlichen Kristallisations- und Temperbedingungen untersuchen. Die Anwendung dieser Methoden zur Sequenzlängenbestimmung wird diskutiert.

[*] Dipl.-Chem. N. Wiemers, Dipl.-Ing. H. J. Sterzel,
Prof. Dr. E. W. Fischer und Prof. Dr. G. Wegner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

Zur Bestimmung kinetischer Konstanten der Homopolymerisation durch Messung von Copolymerisationen

Von P. Wittmer^[*]

Bei der Bestimmung von r -Werten fallen als Nebenprodukt der Messung in vielen Fällen an, mit denen

[*] Dr. P. Wittmer
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen

man die Copolymerisationsgeschwindigkeit berechnen kann.

Es wird gezeigt, wie man aus dilatometrisch gemessenen Volumkontraktions-Zeit-Kurven Copolymerisationsgeschwindigkeiten berechnen kann. Die molare Volumkontraktion wird hierbei aus drei Inkrementen für die beiden Homopolymerisierungsschritte und den Alternierungsschritt zusammengesetzt.

Zur Beschreibung der Copolymerisationsgeschwindigkeit wurde eine neuere, von Russo und Munari vorgeschlagene Gleichung benutzt. Die Größe $k_w/k_{ab}^{1/2}$ für die Homopolymerisation eines der beiden Monomeren kann, wie gezeigt wird, aus Copolymerisationsgeschwindigkeiten ermittelt werden.

Die Berechnungen werden an Beispielen aus dem Copolymerisationssystem Äthylacrylat/Styrol erläutert.

Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung

Von G. Wulff (Votr.) und A. Sarhan^[*]

Zur Einführung von funktionellen Gruppen in Polymere in fester, vorgegebener Stereochemie wurde ein neuer Weg versucht. Dazu wurden die einzuführenden funktionellen Gruppen in Form polymerisierbarer Vinylverbindungen an ein geeignetes Matrizenmolekül gebunden, und dieses wurde z. B. mit Divinylbenzol unter Bedingungen copolymerisiert, unter denen makroporöse, nicht quellbare Polymere gebildet werden. Nach Abspaltung der Matrice sollten sich die funktionellen Gruppen in einer durch die Matrice vorgegebenen Stereochemie befinden. Bei Verwendung von chiralen Matrizen sollte die Anordnung der funktionellen Gruppen im umgebenden Polymerhohlraum außerdem asymmetrisch sein. Eine sehr empfindliche Methode zur Prüfung auf die stereochemisch richtige Einführung der funktionellen Gruppen besteht in diesem Falle

in der Prüfung auf Racemattrennungsvermögen solcher Polymere, z. B. für das Racemat der verwendeten Matrice.



So copolymerisierte man z. B. den 2,3-*O*-Vinylphenylboronsäureester des *D*-Glycerinsäure-*p*-vinylanilids (1) mit Divinylbenzol in Gegenwart von Acetonitril.

Die *D*-Glycerinsäure ließ sich zu höchstens 50% wieder abspalten. So hergestelltes Polymer enthielt freie Boron-

[*] Prof. Dr. G. Wulff und Dr. A. Sarhan
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

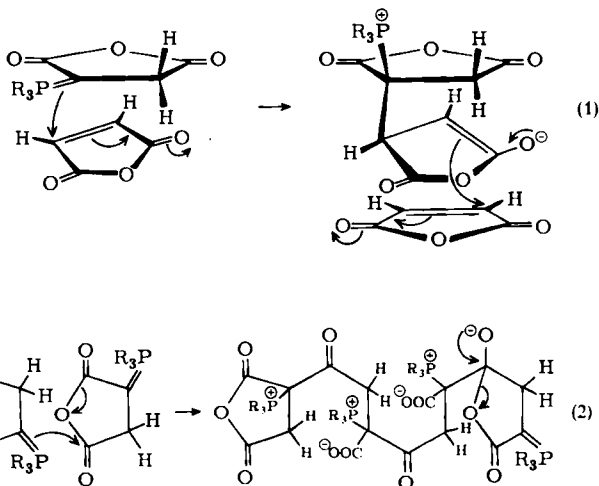
säure- und Aminogruppen und besaß eine Aufnahmekapazität für Glycerinsäure, die der ursprünglich abgespaltenen Menge entsprach. Bei der Aufnahme von *D,L*-Glycerinsäure wurde die *D*-Form signifikant besser gebunden, so daß sich *L*-Glycerinsäure in der Lösung anreicherte. Auch bei *D,L*-Glycerinaldehyd war eine signifikante Anreicherung der Antipoden möglich. Die Racemattrennungsfähigkeit ging, wie zu erwarten, in Lösungsmitteln, die das Polymer quellen, irreversibel und vollständig verloren.

Über die anionische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit tertiären Phosphanen

Von H. Zweifel (Votr.) und Th. Völker^[*]

Braun et al.^[1], Schopov^[2] sowie Zweifel, Völker und Giovannini^[3] fanden, daß Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von u. a. Pyridinbasen und Trialkylaminen spontan polymerisiert. Zweifel, Löliger und Völker^[4] untersuchten diese Polymerisation und formulierten aufgrund der experimentellen Befunde zwei Reaktionsmodelle zur Erklärung dieser Polymerisation. Ihre Untersuchungen umfaßten ebenfalls die Auslösung der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid durch Triphenyl- oder Tributylphosphan, da solche Phosphane in bezug auf ihre Reaktivität mit Pyridinbasen verglichen werden können.

Die Polymerisation verläuft über Zwitterionen nach den folgenden Reaktionen (1) und (2):



In den durch fraktionierende Fällung, Extraktion, Säulen- und Gelpermeationschromatographie erhaltenen Fraktionen wurden Phosphoniumgruppen nachgewiesen und die Struktur der Polymerisate spektroskopisch untersucht. Ferner wurden am Beispiel der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Triphenylphosphan in Dimethylsulfoxid kinetische Messungen durchgeführt.

[*] Dr. H. Zweifel und Dr. Th. Völker
Lonza AG, Forschungslaboratorium
CH-1700 Fribourg (Schweiz)

[1] D. Braun, I. A. Azid el Sayed u. J. Pomakis, Makromolekulare Chem. 124, 249 (1969).

[2] I. Schopov, Makromolekulare Chem. 137, 293 (1970).

[3] H. Zweifel, Dissertation Nr. 669, Universität Fribourg (Schweiz) 1970.

[4] H. Zweifel, J. Löliger u. Th. Völker, Makromolekulare Chem., im Druck.