

## Makromolekulares Kolloquium

Vom 8. bis 10. März 1973 fand in Freiburg das Makromolekulare Kolloquium statt, das vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg veranstaltet wurde.

Aus den Vorträgen:

### Durch Feldionisation und Feldemission induzierte Polymerisationen in verschiedenen flüssigen Monomeren

Von M. Brendle<sup>[\*]</sup>

Erst vor kurzem wurde gezeigt, daß Polymerisationsreaktionen in Substanz allein durch die Wirkung sehr hoher elektrischer Felder ohne jeden Katalysator möglich sind<sup>[1]</sup>.

Die Ionen oder Radikal-Ionen werden durch Feldemission oder Feldionisation des Monomeren gebildet. Diese Reaktion benötigt sehr hohe elektrische Felder ( $> 10^6 \text{ V/cm}$ ). Das am häufigsten benutzte Elektrodenystem besteht aus einer feinen Wolframspitze und einer flachen polierten Gegenelektrode mit einem Elektrodenabstand  $d$  von 0.5 cm und einer angelegten Spannung  $V$  von 30 kV. Je nach der Polarität der Spitze können kationische, anionische und in den meisten Fällen gleichzeitig radikalische Polymerisationen initiiert werden.

Da die Ströme auf eine Größenordnung von nur einigen  $\mu\text{A}$  begrenzt sind, genügen sehr geringe Konzentrationen an Wasser oder anderen desaktivierenden Verunreinigungen, um jede ionische Polymerisation zu verhindern. Tatsächlich entspricht ein Strom von  $1 \mu\text{A}$  während einer Stunde nur  $3.74 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ , d. h.  $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  Wasser in einem Volumen von 50 ml.

Ionische Polymerisationen können deswegen nur in sehr sorgfältig getrockneten Monomeren auftreten. Gegenionen fehlen wahrscheinlich; die Lebensdauer der Ionen dürfte nicht größer sein als ihre Wanderungsdauer von einer Elektrode zur anderen.

Von dieser Auffassung ausgehend haben wir gezeigt, daß die Faradaysche Ausbeute

$$R_F = \frac{\text{Menge des gebildeten Polymeren}}{\text{eingeführte Ladungsmenge}} = k_p \cdot m \cdot \frac{d^2}{\mu V} \cdot M$$

sein sollte:

$k_p$  = Wachstumskonstante,  $m$  = Konzentration des Monomeren,  $M$  = Molekulargewicht des Monomeren,  $\mu$  = Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Bei Styrol konnten wir zeigen, daß die Spannung  $V$  und der Abstand der Elektroden  $d$  dieser Gleichung entsprechen, sofern man den Einfluß des immer vorhandenen Wassers berücksichtigt.

Um das Verhältnis der durch Verunreinigungen deaktivierten Ionen zu den elektrisch entladenen Ionen zu bestimmen, haben wir die Lebensdauer der wachsenden Makromoleküle mit der Wanderungsdauer der Ionen verglichen. Dazu wurden die nach zwei unabhängigen Methoden<sup>[2]</sup> ermittelten  $\mu$ -Werte verwendet.

Bei den kationischen Polymerisationen des Styrols, des Cyclopentadiens und des Isobutylvinyläthers stimmten die Lebensdauer und Wanderungsdauer einigermaßen überein.

Ultra-trockene Monomere (nach der Methode von F. Williams und D. Metz) und eine genauere Bestimmung der Wanderungsdauer sind notwendig, um die Konstante  $k_p$  ionischer Polymerisationen ohne Gegenionen einwandfrei zu bestimmen. Solche Versuche sind im Gange.

- [1] M. Brendle, Franz. Pat. 1541787 (1967); 154610 (1968). C. N. R. S.; A. Banderet, M. Lamba, G. Scheibling u. M. Brendle, Franz. Pat. 7024840 (1970); ANVAR; M. Lamba, G. Scheibling u. A. Banderet, C. R. Acad. Sci. Paris 271, 924 (1970); M. Brendle, ibid. 272, 743 (1971); W. F. Schmidt u. W. Schnabel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 654 (1971); M. Lamba, R. König u. A. Banderet, Eur. Polymer J. 8, 1 (1972); M. Brendle u. A. M. Ilvoas, J. Chim. Phys. 69, 1748 (1972).
- [2] B. Halpern u. R. Gomer, J. Chem. Phys. 51, 1031 (1969); D. M. Sitten u. F. Moss, Phys. Lett. 34A, 159 (1971); B. S. Blaisse, J. M. Goldschwarz u. P. C. Slagter, Cryogenics 1970, 163.

### Zur Ermittlung der Konfiguration von Polybutadienen und Poly- $\alpha$ -methylstyrolen durch $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie

Von K.-F. Elgert (Vortr.), H.-J. Cantow, B. Stützel und P.-J. Frenzel<sup>[\*]</sup>

Die hochauflösende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erlaubt es, die Taktizität von Poly- $\alpha$ -methylstyrolen aus den Resonanzen der Methylgruppe und bei Deuterierung der *o*- und *m*-Ringprotonen unabhängig auch aus denen der *p*-Phenylprotonen zu ermitteln. Ein Gang der Taktizität mit dem Molekulargewicht konnte so an mit Butyllithium in THF anionisch polymerisierten Präparaten nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. In Polybutadienen hingegen liegen – schlecht separierbar – die *cis*-1,4- und die *trans*-1,4-Resonanzen dicht beieinander, während ein Taktizitätseinfluß in den 1,2-Sequenzen nicht erkennbar ist<sup>[2]</sup>. Gerade diese Invarianz der Spektren bezüglich der Konfiguration der 1,2-Einheiten ermöglichte die quantitative Analyse der Abfolge chemisch unterschiedlicher Sequenzen in  $\alpha$ -Methylstyrol-Butadien-Copolymeren aus Protonenresonanzspektren<sup>[3]</sup>.

Die bei 22.7, 25.2 und – mit einem Supraleitsystem – bei 67.88 MHz an Polybutadienen vermessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hingegen sind einwandfrei aufgelöst hinsichtlich *cis*- und *trans*-1,4-Resonanzen sowie der Taktizität von 1,2-Verknüpfungen. Durch Messungen an nach verschiedenen Polymerisationsmechanismen hergestellten Präparaten konnte aus den Resonanzen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne sowohl an Einfach- als auch an Doppelbindungen bewiesen werden, daß nicht nur die unterschiedlichen isomeren Grundeinheiten, sondern auch ihre Nachbargruppen die Signallagen beeinflussen. In die Diskussion werden auch Untersuchungen zur Isomerisierung von *cis*-1,4-Polybutadienen einbezogen.

[\*] K.-F. Elgert, H.-J. Cantow und B. Stützel  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31  
P.-J. Frenzel  
Chemische Werke Hüls AG  
437 Marl

[\*] Dr. M. Brendle  
Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides  
24. Avenue du Président Kennedy, F-68200 Mulhouse (Frankreich)