

gen untersucht. Hierbei ist es möglich, die Abhängigkeit der Art und Menge der gebildeten Pfcopolymeren von der Struktur der Polybutadiene und den Bedingungen der thermischen, initiierten und geregelten Styropolymerisation zu beschreiben.

Kinetisch abgeleitete Gleichungen erlauben die Auftrennung der Pfcopfung in die Anteile der Polymer- und der Initiatorradikale. Für verschiedene Initiatoren werden stark unterschiedliche Pfcopfreaktivitäten gemessen. Bei der thermischen Pfcoppolymerisation wird nur ein Beitrag der Polymerradikale gefunden, der insbesondere mit steigendem 1,2-Gehalt des Polybutadiens und steigender Temperatur zunimmt.

Die Länge der Pfcopfäste wird durch die Kinetik der Styropolymerisation bestimmt und ist besonders gut durch Regler einstellbar. Die mittlere Zahl der Pfcopfäste je gepfcopftes Polybutadienmolekül wird vom Wert 1 ausgehend mit steigendem Monomerumsatz kinetisch beschreibbar erhöht.

Der Einfluß von Art und Menge des Pfcopcopolymeren auf die Einstellung der Morphologie bei der Pfcoppolymerisation von Styrol auf Polybutadien wird durch Versuche mit Pfcopcopolymerzusätzen unabhängig von den sonst gekoppelten Einflüssen wie z. B. der Viskosität der Polystyrol-Matrix erfaßt. Innerhalb bestimmter Molekulargewichtsgrenzen ist die Emulgatorgüte der Pfcopfastlänge proportional. Infolgedessen erweist sich die Pfcopfausbeute (% aufgepfcopftes Styrol bezogen auf Gesamt-Polystyrol) als gutes Kombinationsmaß zur Beschreibung der Wirkung von Pfcopcopolymeren auf die Dispersität des betrachteten Mehrphasensystems.

#### **Eine Methode zur Untersuchung spannungsinduzierter Umlagerungsvorgänge in Polymeren: Kristallumwandlung II nach I von Poly-1-buten durch mechanische Spannungen**

Von G. Goldbach<sup>[\*]</sup>

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der tetragonalen Modifikation II in die hexagonale Kristallform I von Poly-1-buten kann durch mechanische Spannungen beträchtlich erhöht werden. Untersuchungen der spannungsinduzierten Kristallumwandlung II nach I in einem großen Temperaturbereich ergaben, daß eine merkliche Umwandlung erst mit dem Erreichen der Streckspannung (einachsige Zugversuche) einsetzt. Da die Streckspannung im wesentlichen die Festigkeit des Materials gegen Schub bedeutet, könnte man annehmen, daß auch die Modifikationsumwandlung II nach I nicht zug-, sondern schubspannungsinduziert ist. Durch Messungen im mehrachsigen Spannungsfeld wurde geprüft, welche Spannungsponente für die Umwandlung wesentlich ist.

Als Versuchsanordnung wurde eine unter Zugspannung stehende Folie mit Loch (Modifikation II) gewählt, aus deren Geometrie die Verteilung der maximalen Schub- und Hauptspannungen elastizitäts-theoretisch berechenbar ist. Entlang definierter Linien am Rande des Loches mit bekannten maximalen Schub- und Hauptspannungen wurde IR-spektroskopisch der Umwandlungsgrad von II nach I gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, daß die Kristallumwandlung nicht schub-, sondern zugspannungsinduziert ist.

[\*] Dr. G. Goldbach  
Chemische Werke Hüls  
4370 Marl

Basierend auf diesen Resultaten wird in Kombination mit kinetischen Messungen der Kristallumwandlung ein Mechanismus für die Umwandlung II nach I unter der Wirkung von Spannungen diskutiert.

#### **Polymere Reagentien**

Von M. L. Hallensleben<sup>[\*]</sup>

Die Anwendung polymerer statt niedermolekularer Reagentien in der präparativen organischen Chemie bietet einige wesentliche Vorteile: Lineare polymere Reagentien lassen sich nach einer Umsetzung aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes in gewissen Lösungsmitteln leicht vom Produkt abtrennen; vernetzte polymere Reagentien vereinfachen die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wesentlich<sup>[1,2]</sup>. Bei Anwendung in einer Säule wird in vielen Fällen die Ausbeute beträchtlich gesteigert, da das Substrat in der Säule stets einem großen Konzentrationsgradienten der Reagentien folgt.

Untersucht wurden einige polymere Reagentien, die die wesentlichen Voraussetzungen für die ökonomische Anwendung solcher Verbindungen bieten: Umsetzungen an ihnen sollen polymeranalog verlaufen, damit nicht etwa durch Kettenabbau die oben geschilderten Vorteile z. T. verloren gehen, und um insbesondere auch bei Gelen die Laufeigenschaften in einer Säule nicht zu verändern; polymere Reagentien müssen regenerierbar sein, da ihre Synthese in der Regel aufwendiger ist als die der niedermolekularen Analoga.

Diese Voraussetzungen sind erfüllt bei Poly-*p*-styryljodidchlorid<sup>[3,4]</sup> und Poly-*p*-jodosostyroidiacetat<sup>[4,5]</sup>, mit denen Chlorierungen<sup>[6]</sup> bzw. Oxidationen und Acetylierungen<sup>[7]</sup> durchgeführt werden können. Untersucht wurde ferner die Verwendung von Poly-*p*-vinylbenzoylchlorid sowie Poly-4-vinylpyridinium-tetrahydridoborat als polymere Reagentien. Unter den oben genannten Gesichtspunkten lassen sich von den polymeren Metallierungsmitteln nur solche mit komplex gebundenem Metall anwenden und regenerieren.

[\*] Dr. M. L. Hallensleben  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] W. Heitz u. R. Michels, Makromol. Chem. 148, 9 (1971).

[2] W. Heitz u. R. Michels, Angew. Chem. 84, 296 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 298 (1972).

[3] M. Okawara u. K. Mizuta, J. Chem. Soc. Jap. 64, 232 (1961).

[4] M. L. Hallensleben, Angew. Makromol. Chem. 27, 223 (1972).

[5] M. Okawara, Y. Kurusu u. E. Imoto, J. Chem. Soc. Jap. 65, 1647 (1962).

[6] B. S. Garvey, L. F. Halley u. C. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1827 (1937).

[7] R. Criegee u. H. Beucker, Liebigs Ann. Chem. 541, 218 (1939).

#### **Anwendung der Polymerisationskinetik zur Untersuchung homogen-katalytischer Vorgänge**

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff an löslichen Übergangsmetall-Zentren ist ein Thema von aktuellem Interesse. Einerseits sollen niedermolekulare Modells-substanzen zum Verständnis der Vorgänge an den Atmungs-

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S. A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)