

Die angeführten Ergebnisse können a) verallgemeinert werden für zahlreiche ringöffnende Polymerisationen, bei denen kristallines Polymeres entsteht, und haben b) Bedeutung für die Theorie der Copolymerisation in solchen Systemen.

### Zur Analyse der Taktizität Polymerer durch $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

Von *W. Regel* (Vortr.), *L. Westfelt* und *H.-J. Cantow*<sup>[\*]</sup>

Von monomerem *p*-Fluor- $\alpha$ -methylstyrol werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren diskutiert. Das gemessene Spektrum vom Typ AA'BB'X ( $\text{X} = ^{19}\text{F}$ ) stimmt mit dem berechneten quantitativ überein.

Beim kationisch synthetisierten – vorwiegend syndiotaktischen – Polymeren beobachtet man Signalaufspaltung der  $\alpha$ -Methylprotonen bei 220 MHz und des Fluors bei 94.1 MHz nach Taktizitäten, wobei die Aufspaltung im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum größer ist. Der aus der  $^{19}\text{F}$ -Resonanz berechnete Anteil an syndio- (83%) und heterotaktischen Triaden (17%) stimmt mit dem aus den Resonanzen der  $\alpha$ -Methylprotonen ermittelten überein.

Eine hier für das Varian HA-100-Spektrometer (100 MHz) entwickelte heteronukleare Entkopplungstechnik (Protonen) führt für das Fluor beim Monomeren zum erwarteten Einzelsignal, beim Polymeren zu einer Aufspaltung nach Pentaden.

Somit konnte gezeigt werden, daß die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie selbst für den vom Kettengerüst weit entfernten *p*-Fluor-Kern sehr gute Auflösung bei kurzer Meßzeit ermöglicht.

[\*] Dr. W. Regel und Prof. Dr. H.-J. Cantow  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31  
Dr. L. Westfelt  
University of Massachusetts,  
Chemistry and Engineering Department  
Amherst, Mass. (USA)  
jetzige Adresse: Centre Technique, Domaine Universitaire  
F-38 Grenoble (Frankreich)

### Über die Polymerisation und Copolymerisation von 1,2-Dimethoxyäthylen

Von *Norbert Vollkommer*<sup>[\*]</sup>

1,2-Dimethoxyäthylen wird aus Trimethoxyäthan durch Methanolabspaltung am Festbettkatalysator in der Gasphase hergestellt.

Während mit radikalischen und anionischen Initiatoren kein Polymerisat erhalten wird, gelingt die Auslösung der Polymerisation mit kationischen Initiatoren. Neben Friedel-Crafts-Katalysatoren, Perchloraten und Oxoniumsalzen werden auch halogenhaltige Organometall-Verbindungen sowie synkatalytische Initiatorsysteme eingesetzt.

[\*] Dr. N. Vollkommer  
Dynamit Nobel AG, Zentrallabor 1  
521 Troisdorf

Als günstigste Gruppe kationischer Initiatoren erwiesen sich chlorhaltige Organoaluminium-Verbindungen wie Diäthylaluminiumchlorid und Äthylaluminiumdichlorid.

Besonders vorteilhaft läßt sich die Polymerisation von Dimethoxyäthylen mit der letztgenannten Initiatorgruppe im Bereich um  $-50^\circ\text{C}$  und unter Verwendung verflüssigter niedrigsiedender aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Suspensionsmittel vornehmen. Der Einfluß von Initiatorkonzentration, Polymerisationstemperatur und Suspensionsmittelanteil auf Polymerisationsumsatz und Molekulargewicht wird untersucht. Es können in nahezu quantitativen Umsätzen Polydimethoxyäthylen mit Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  um 290000 erhalten werden.

Die wichtigsten Eigenschaften von Polydimethoxyäthylen werden mitgeteilt, insbesondere das Verhalten in wässriger Lösung in Anwesenheit von Elektrolyten oder wasserlöslichen Polymerisaten, die Wasseraufnahme an der Atmosphäre bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit sowie einige physikalische und mechanische Eigenschaften.

Außerdem wurden Copolymerisationsversuche mit ringöffnend polymerisierenden Monomeren wie Sechsringcarbonaten sowie Vier- und Siebenringlactonen vorgenommen.

### Modellberechnungen zur hydrolytischen Polymerisation von Caprolactam

Von *Ferdinand Hafner, J.-C. Heilig* und *Paul Wittmer* (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Caprolactam kann auf verschiedene Weise polymerisiert werden; die technisch wichtigste Reaktion ist die Polykondensation oder hydrolytische Polymerisation. Es laufen dabei nebeneinander drei Gleichgewichtsreaktionen (hydrolytische Ringöffnung, Polykondensation und Monomeraddition) ab. Darüberhinaus unterliegen Amidgruppen einer Umamidierung.

Wir wenden kinetische Gleichungen zur formalen Beschreibung der Gesamtreaktion an. Die zur numerischen Rechnung benötigten Konstanten wurden aus der Literatur entnommen. Eine Konstante wurde, zur besseren Anpassung der berechneten Werte an Meßergebnisse, gegenüber den Literaturangaben verändert. Die Regelung durch Amin- oder Carbonylgruppen wird berücksichtigt.

Die kinetischen Gleichungen können zusammen mit formalen Gesetzmäßigkeiten von Reaktoren, z. B. Verweilzeitspektren, zur mathematischen Simulation des Polymerisationsverlaufs in vorgegebenen Ansätzen und Reaktoren benutzt werden. Dies ist bei der Planung und Optimierung von Reaktoren eine große Hilfe.

Die Gleichungen eignen sich auch zur Berechnung der Remonomerisierungsgeschwindigkeit beim Aufschmelzen des entlactamisierten Polymeren.

[\*] Dipl.-Math. F. Hafner, Dr. J.-C. Heilig und Dr. P. Wittmer  
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG  
Kunststofflaboratorium und Datenverarbeitung  
67 Ludwigshafen