

Teile zerfallen, läßt vermuten, daß die inhomogenen Strömungsfelder eine Streckung der Polymerknäuel bewirken; im Bereich hoher Molekulargewichte kann auf diese Weise auch ein Bruch erfolgen.

¹³C-NMR-Spektroskopie an Polyäthern

Von D. Fleischer (Vortr.) und R. C. Schulz[*]

Chemische und physikalische Eigenschaften vieler Copolymerer variieren charakteristisch mit der Verteilung ihrer Grundbausteine. Bei Kenntnis dieser Sequenzverteilung ist es möglich, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polyreaktion zu ziehen. Die Untersuchungen hierüber und die Bestimmung der Bruttozusammensetzung wurden mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie an Polymeren durchgeführt, die durch ringöffnende Polymerisation oxacyclischer Monomere (Äthylenoxid, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, 1,3,5-Trioxepan, 1,3,6-Trioxocan) erhalten worden waren und nur aus Methylenoxid(M)- und Äthylenoxid(E)-Grundbausteinen bestehen.

¹H-NMR-Spektren dieser Homo- und Copolymeren zeigen für die M-Bausteine Triadensequenzen an, während für die E-Bausteine praktisch unaufgelöst immer nur ein Signal zu beobachten ist. Mit Hilfe der größeren chemischen Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum gelingt es, EE-Verknüpfungen von isolierten E-Bausteinen in MEM-Triaden zu unterscheiden und damit auch einfach die Art der Ringöffnung zu ermitteln.

Durch ¹³C-NMR lassen sich aber auch größere Sequenzlängen als durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermitteln und infolge annähernd gleicher Relaxationszeiten auch quantitativ bestimmen. So werden sowohl für die M- als auch für die E-Bausteine Pentadensequenzen gefunden. Sie gestatten Aussagen über die Nebenreaktionen der Wachstumsreaktionen.

Schließlich können bei Verwendung von Europiumchelaten als Verschiebungsreagentien den Resonanzlinien Heptadensequenzen zugeordnet werden, die sich ebenfalls quantitativ auswerten lassen.

[*] Dr. D. Fleischer und Prof. Dr. R. C. Schulz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

Neue Verfahren zur Darstellung von Mikrogelen und ihre Anwendung zum Aufbau von inhomogenen Netzwerken

Von W. Obrecht, U. Seitz und W. Funke (Vortr.)[*]

Durch Polymerisation und Copolymerisation von Divinyl- und Dimethacrylmonomeren wurden Mikrogele mit anhängenden reaktiven Doppelbindungen hergestellt. Zur schonenden Aufarbeitung der Polymerisationsansätze wurde ein neues Verfahren (Aerogeltechnik) entwickelt, durch welches die Mikrogeleilchen in hochdisperser Form isoliert werden konnten. Von den erhaltenen Polymeren wurde die Größe und Größenverteilung (elektronenmikroskopisch) sowie die Zahl der am Netzwerk anhängenden Doppelbindungen (durch mehrere Additionsreaktionen) bestimmt.

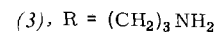
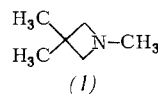
Durch Copolymerisation mit bifunktionellen Monomeren konnten die Mikrogele zu Netzwerken mit definiert inhomogener Struktur verbunden werden.

[*] Dipl.-Chem. W. Obrecht, Dr. U. Seitz und Prof. Dr. W. Funke
2. Institut für Technische Chemie der Universität
7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

Zur kationischen Polymerisation von Azetidinen

Von E. J. Goethals (Vortr.) und E. Schacht[*]

1,3,3-Trimethylazetidin (1) und Azetidin (2) werden oberhalb 60°C durch kationische Initiatoren mit quantitativer Ausbeute zu Polymeren umgesetzt. Die Polymerisation von (1) wurde



im Lösungsmittel Nitrobenzol mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat als Initiator eingehend untersucht.

Kinetische Messungen und Untersuchungen mit Hilfe der 300-MHz-¹H-NMR-Spektroskopie zeigten, daß die wachsenden Ketten bei dieser Polymerisation cyclische, quartäre Ammoniumsalze sind, und daß die Konzentration der wachsenden Ketten im Laufe der Polymerisation konstant bleibt. Das Fehlen einer Abbruchreaktion zwischen wachsender Kette und polymerer Aminogruppe wird dadurch erklärt, daß die Basizität des Monomeren viel größer ist als die des Polymeren.

Die Polymerisation von Azetidin (2) wurde in Methanol mit Perchlorsäure als Initiator untersucht. Aus (2) wird zuerst in hoher Ausbeute ein Dimeres (3) gebildet. Dieses Dimere polymerisiert weiter zu einem Polymeren, in dem 20% der Aminogruppen tertiär, 60% sekundär und 20% primär sind.

[*] Prof. Dr. E. J. Goethals und Dr. E. Schacht
Laboratorium voor Organische Chemie
Rijksuniversiteit Gent
Krijgslaan, 271
B-9000 Gent (Belgien)

Polykondensationen N-silylierter Bis-Amide und Bis-Imide

Von W. Keller und G. Greber (Vortr.)[*]

Die Umsetzungen N-trimethylsilylierter Amide, Imide und Harnstoffe mit aktiven Halogenverbindungen – die unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan ablaufen – wurden untersucht im Hinblick auf die Verwendbarkeit dieser Reaktion zur Herstellung von Polymeren. – Durch Polykondensation bifunktioneller, N-trimethylsilylierter Amide, Imide und Harnstoffe mit Dicarbonsäuredichloriden oder mit p-Xylylendichlorid konnte eine Reihe von Polymeren mit neuen Strukturelementen hergestellt und charakterisiert werden.

[*] Dr. W. Keller
Bayer AG
509 Leverkusen
Doz. Dr. G. Greber
Ciba-Geigy, Basel (Schweiz)
und Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Protonenresonanzmessungen an Polymaleinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymeren

Von D. O. Hummel (Vortr.) und J. Bestgen[*]

Komposition und Konfiguration einer Reihe strahlenchemisch hergestellter Maleinsäureanhydrid(MSA)-Isobuten(IB)-Copolymerer sowie die Struktur des Homopolymeren Polymaleinsäureanhydrid (PMSA) wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

[*] Prof. Dr. D. O. Hummel und Dipl.-Phys. J. Bestgen
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

Für das MSA-IB-Copolymere wurden die Sequenzen nach Art und Auftrittshäufigkeit nachgewiesen. Eine Auflösung des PMSA-Resonanzkomplexes in Einzellinien und damit eine Zuordnung zu bestimmten konformativen n-aden ist dagegen nicht möglich, da PMSA ein kompliziertes Mehrspinsystem mit geringen chemischen Verschiebungen darstellt.

Der Vergleich von Spektren mehrerer Proben mit verschiedenen Monomerkonzentrationen im Ansatz erbrachte den Nachweis der äquimolaren Alternanz des Copolymeren.

Die Bestimmung der Kopplungskonstanten der Methinprotonen führte unter Anwendung der Karplus-Theorie und Stützung auf Werte von Kopplungskonstanten bei Modellsubstanzen zu dem Resultat, daß ausschließlich die *trans*-Öffnung der MSA-Doppelbindung bei Anlagerung der IB-Monomeren auftritt: Die MSA-Bausteine in der Kette haben mithin *threo*-Konfiguration. Als Erklärung dafür wird eine starke sterische Hinderung der *cis*-Öffnung angenommen.

Die Zerlegung der Methylenresonanz führte zu zwei Dubletts verschiedener Intensität, die sich *threo*-diisotaktischen und *threo*-disyndiotaktischen Verknüpfungen der MSA-Bausteine zuordnen lassen, wobei die diisotaktische Orientierung vor der disyndiotaktischen leicht bevorzugt ist.

Bei Proben, die bei verschiedenen Temperaturen und Lösemitteln polymerisiert worden waren, treten keine Konfigurationsunterschiede auf.

Über Makrozwitterionen

Von W. Kern (Votr.), V. Jaacks† und H. Schnecko[*]

Makrozwitterionen^[1] tragen an einem Ende des linearen oligomeren oder polymeren Moleküls eine positive, am anderen eine negative Ladung; sie sind also echte Zwitterionen und befähigt, mit entsprechenden Gegenionen Salze zu bilden.

Makrozwitterionen sind in zweifacher Hinsicht interessant: 1. als solche, weil man die Konformation des Ladungsträgers in Abhängigkeit vom Abstand der entgegengesetzten Ladungen und vom Milieu studieren kann, 2. als Zwischenstufen bei gewissen ionischen Polymerisationen.

Einige stark polare Monomere polymerisieren kationisch mit Ansolvosäuren, andere polare Monomere anionisch mit Ansolvobasen. Es ist allerdings nicht leicht, die Reaktionsbedingungen so exakt zu wählen, daß man behaupten kann, es sei kein Kokatalysator (z. B. H₂O) anwesend. Dieser bildet auch in kleinsten Mengen mit der Lewis-Säure oder der Lewis-Base eine Protonensäure bzw. Hydroxidionenbase, welche eine kationische bzw. anionische Polymerisation auslöst.

Wenn man aber zeigen kann, daß bei Polymerisationsansätzen, bei denen man nach bester Möglichkeit protonenaktive Verbindungen ausgeschlossen hat, Makrozwitterionen mit beweisbarer Struktur auftreten, so können daraus Schlüsse auf den Mechanismus dieser Polymerisation, nämlich auf einen Zwitterionenmechanismus, gezogen werden. Bei einer Kokatalyse können keine Makrozwitterionen auftreten.

Tertiäre Phosphane lösen die anionische Polymerisation von Acrylnitril aus und werden als Phosphonium-Ionen eingebaut. Auch einige cyclische Verbindungen können von Ansolvoverbindungen ringöffnend polymerisiert werden und liefern Makrozwitterionen, z. B. β -Lactone mit Hilfe tertiärer Amine. Solche Reaktionen sind für die Synthese von Makrozwitterionen sehr geeignet.

[*] Prof. Dr. W. Kern und Prof. Dr. H. Schnecko
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] K. Boehlke, M. J. Han, V. Jaacks, N. Matthes u. K. Zimmerschied, *Angew. Chem.* 81, 336 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 386 (1969).

Quasi-statische Glastemperatur und Konfigurationsentropie

Von H. G. Kilian[*]

Die Zustände bei der quasi-statischen Glastemperatur von homologen Polymersystemen besitzen offenbar dasselbe freie Volumen. Betrachtet man diesen Grenzzustand als leerstellen-gesättigte Flüssigkeit (mit einer Leerstellen-Größenverteilung), so kann man durch die thermodynamische Beschreibung von bekannten Messungen an Homologen des Polystyrols und an Polystyrol-Lösungsmittel-Mischsystemen wahrscheinlich machen, daß bei $T_{g\infty}$ unabhängig vom molekularen Aufbau der Flüssigkeit auch ein „iso-Überschußentropie-Zustand“ besteht. Leerstellen, Polymer- und Lösungsmittelmoleküle verteilen sich offenbar nicht statistisch ungeordnet, sondern gerade so, daß die Abweichungen von der idealen athermischen Mischung bei $T_{g\infty}$ für alle untersuchten Systeme gleich sind.

[*] Prof. Dr. H. G. Kilian
Abteilung Experimentalphysik I der Universität
79 Ulm, Oberer Eselsberg

Struktur makromolekularer Adsorptionsschichten an Feststoffen

Von E. Killmann (Votr.), M. v. Kuzenko, H. J. Strasser und K. Winter[*]

Die Aufklärung der Konformation adsorbierter Makromoleküle ist das Ziel von Untersuchungen zur Polymeradsorption aus der Lösung an festen Oberflächen. Neben der adsorbierten Menge (erhalten aus der Konzentrationsdifferenz der Polymerlösung vor und nach der Adsorption) werden die Dicke und Konzentration der adsorbierten Schicht (ellipsometrisch), die Adsorptions- oder Immersionsenthalpie (kalorimetrisch) und die Zahl der Haftstellen pro Makromolekül (IR-spektrometrisch) bestimmt.

Die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse über adsorbierte Schichten von Polyäthylenglykol, Polystyrol und Polyvinylpyrrolidon an Aerosil(SiO₂)- und Chromoberflächen aus verschiedenen Lösungsmitteln werden miteinander verglichen. Die Abhängigkeiten der kennzeichnenden Größen von Konzentration, Molekulargewicht und Art des Polymeren, von der Art des Lösungsmittels und vom Zustand der Adsorbensoberfläche führen zu Aussagen über die Struktur der adsorbierten Schicht und über deren Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, den miteinander konkurrierenden Wechselwirkungen im Polymer-Lösungsmittel-Adsorbens-System und der Größe und Gestalt des Makromoleküls in Lösung.

[*] Dr. E. Killmann, Dr. M. v. Kuzenko, Dr. H. J. Strasser und Dr. K. Winter
Lehrstuhl und Institut für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Synthese alternierender Copolyamide und deren Sequenzanalyse mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Von H. R. Kricheldorf (Votr.), E. Leppert und G. Schilling[*]

Ausgehend von silylierten aromatischen oder aliphatischen ω -Aminocarbonsäuren wurden die Monomeren (1)–(3) synthetisiert. Alle drei Monomerklassen lassen sich in Lösung

[*] Dr. H. R. Kricheldorf und Dipl.-Chem. E. Leppert
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31
Dr. G. Schilling
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7