

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.

### <sup>13</sup>C-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 <sup>13</sup>C-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.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Homo- und Copolymeren zeigen für die M-Bausteine Triadensequenzen an, während für die E-Bausteine praktisch aufgelöst immer nur ein Signal zu beobachten ist. Mit Hilfe der größeren chemischen Verschiebung im <sup>13</sup>C-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 <sup>13</sup>C-NMR lassen sich aber auch größere Sequenzlängen als durch <sup>1</sup>H-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.

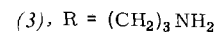
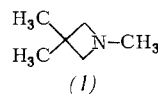
Durch Copolymerisation mit bifunktionellen Monomeren konnten die Mikrogele zu Netzwerken mit definiert inhomogener Struktur verbunden werden.

[\*] 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-<sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-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