

Für das MSA-IB-Copolymere wurden die Sequenzen nach Art und Auftretshäufigkeit nachgewiesen. Eine Auflösung des PMSA-Resonanzkomplexes in Einzellinien und damit eine Zuordnung zu bestimmten konfigurativen 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 Methylresonanz führte zu zwei Doublets verschiedener Intensität, die sich *threo*-diisotaktischen und *threo*-disyndiotaktischen Verknüpfungen der MSA-Bausteine zuordnen lassen, wobei die diisotaktische Orientierung vor der syndiotaktischen leicht bevorzugt ist.

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

Über Makrozwitterionen

Von W. Kern (Vortr.), 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 Ansvosäuren, andere polare Monomere anionisch mit Ansvobasen. Es ist allerdings nicht leicht, die Reaktionsbedingungen so exakt zu wählen, daß man behaupten kann, es sei kein Cokatalysator (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 Cokatalyse 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 Ansvoverbindungen 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. Mathes 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 homogenen 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 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 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 (Vortr.), 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 Adsorbens-oberfläche 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 (Vortr.), 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