

in der Einwirkung von Phenylisocyanat bzw. Bromacetyl bromid³⁾ auf die endständigen Hydroxyl-Gruppen der Makromolekeln. Die gefundenen Beziehungen — gültig in einem Bereich von $M = 5000$ bis 25000 — lauten:

$$\bar{M}_n = 33900 [\eta]^{1,16}; \quad \bar{M}_w = 44700 [\eta]^{1,15}.$$

Hieraus ergab sich U zu $0,45$, wobei berücksichtigt werden muß, daß dieser Wert von der Güte der Fraktion abhängig ist und deshalb etwas zu klein ausgefallen sein mag. Die Voraussetzung, daß in den zu bestimmenden Proben stets die gleiche Uneinheitlichkeit und Verteilung vorliegt, war bei den zur Eichung verwendeten Präparaten erfüllt.

Entsprechend bestimmte man an Proben von Perlon L nach Viscosimetrierung die Amino- und Carboxyl-Endgruppen durch Titration in heißer benzylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Indikatoren und erhielt:

$$\bar{M}_n = 10400 [\eta]^{1,61}, \quad \bar{M}_w = 16600 [\eta]^{1,61},$$

wiederum gültig im Bereich $M = 5000$ bis 25000 . Die gefundene \bar{M}_n -Beziehung bestätigt die von Hoshino und Watanabe 1949 veröffentlichte Formel. U ergibt sich zu $0,6$, wobei die immer noch mangelnde Qualität der Fraktionen zu berücksichtigen ist.

Auch die von Morey und Tamblin eingeführte sog. Trübungs-titration wurde zur Ermittlung der Verteilung für Perlon herangezogen⁴⁾. Mit ihr wurden zunächst Polycapromide gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades, hergestellt unter extrem verschiedenen Bedingungen, untersucht. Sie zeigten praktisch übereinstimmende Verteilungskurven, wodurch die gemachten Voraussetzungen über gleiche Uneinheitlichkeit bei Anwendung von Molekulargewicht-Viscositätsbeziehungen bestätigt wurden. Es zeichnete sich ein analoger Verlauf der Kurven mit der von Flory berechneten Verteilung ab. Die Floryschen Ansätze konnten noch weitgehender bestätigt werden durch eine Schar von Verteilungskurven, welche aus einer laufenden Polykondensation in etwa halbstündigen Abständen entnommene Proben aufwiesen. Abweichungen von dieser allgemein als „most probable distribution“ bezeichneten Verteilung ergaben sich allerdings bei der Untersuchung von Schnelldpolymerisaten sowie vereinzelt Proben hergestellt nach dem sog. VK-Verfahren. Im ersten Fall konnte man nach wenigen Minuten zunächst eine sehr breite Verteilung feststellen, die im Augenblick des nach etwa 5 min erreichten \bar{P}_n -Maximums ein erhebliches Maximum im Bereich hoher Polymerisationsgrade zeigt. In etwa 6h nähert sich dann das alkalische Polymerisat unter gleichzeitigem Absinken des \bar{P}_n dem Gleichgewichtszustand. Bei manchen VK-Kondensaten andererseits bestehen infolge der vertikalen Durchmischung im Rohr größere Inhomogenitäten, die sich in einer breiteren Verteilungskurve widerspiegeln. Bei längeren Verweilzeiten wird allerdings auch hier eine der Normalverteilung ähnliche Kurve gefunden.

M. HRUBY, Brunn: Wärmelechnische Grundlagen des Streckprozesses.

Die Mechanik des Streckens ist von der theoretischen Seite her schwierig zu erfassen. Die Wärme- bzw. die Temperaturbedingungen aber sollten sich zumindest in Annäherung mathematisch erfassen lassen. Folgende Voraussetzungen wurden für die Deformationsbedingungen gemacht: Unter bestimmten Kraft-, Temperatur- und Zeitbedingungen soll eine nichtumkehrbare, dauernde Verformung entstehen. Die parallellaufende Änderung der spezifischen Wärme, sowie die durch Strukturänderung entstehende

³⁾ W. Griehl u. S. Neue, ebenda 5, 424/29 [1954].

⁴⁾ A. Gordijenko, W. Griehl u. H. Sieber, ebenda 6, 105/13 [1955].

Wärmetönung sollen vernachlässigt werden. Die Betrachtungen werden auf kreisrunde Einzelfäden beschränkt.

Der Streckprozeß wird durch zwei Gesetzmäßigkeiten bestimmt: Das Verformungsergebnis läßt sich ausdrücken durch:

$$D_1 = D_2/n \quad \begin{array}{l} D_1 = \text{Titer vor dem Strecken} \\ D_2 = \text{Titer nach dem Strecken} \\ n = \text{Verstreckungsgrad} = \text{Verh. Länge des spannungslosen Fadens vor und nach dem Strecken.} \end{array}$$

Eine genaue Formulierung des eigentlichen Verlaufs ist z. Zt. noch nicht möglich. Das Problem wird durch Angabe einer sukzessiven Reihe wahrscheinlicher Zugspannungswerte umgangen. Dadurch wurden allgemeine Überlegungen möglich und die Bestimmung der Fadentemperatur durch die verlässlichere Spannungsmessung ausgedrückt.

Das Temperaturfeld im Innern des Fadens resultiert aus der Wärme durch Verformungsarbeit und derjenigen, die aus der Umgebung zu- bzw. abgeführt wird. Zur ersteren: Bei irreversibler Deformation ohne Wärmeverluste ist

$$\sigma DL/427 = G \Delta \theta \quad \text{bzw. für } G = D/9000 \text{ und } L = n-1$$

$$\Delta \theta = 21,077 \sigma (n-1)/c \quad \begin{array}{l} \sigma [g/d] \text{ Zugspannung beim Strecken} \\ D [d] \text{ Fadentiter} \\ L [m/m] \text{ Verlängerung des Fadens} \\ G [g/m] \text{ Fadengewicht} \\ c [cal/g, ^\circ C] \text{ spezifische Wärme} \\ \Delta \theta [^\circ C] \text{ Temperaturerhöhung} \end{array}$$

Unter technischen Bedingungen können erhebliche Werte erreicht werden: $n = 10$; $\sigma = 0,5$; $c = 0,3 \rightarrow \Delta \theta = 316^\circ C$. Die Deformation führt zu einer primären Temperaturerhöhung, diese wieder vergrößert die Bildsamkeit und erweitert die Formveränderung, wobei die Temperatur bis zu einem Gleichgewicht steigt. Der Vorgang ist mit dem Kaltstrecken der Polyamide identisch, bei denen die erste Erwärmung durch Reibung des Fadens am Führungselement erzeugt wird. Da bei kontinuierlichem Strecken die Fasertemperatur nicht sofort wieder absinken kann, bildet sich eine kurze Verformungszone (Teleskop-Effekt).

Reicht die entstehende Eigentemperatur nicht zur weiteren Deformation aus (Umwandlungspunkt zweiter Ordnung liegt wesentlich höher), so muß von außen erwärmt werden. Aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturfeldes im Faden und der Wärmeübergangszahl ergibt sich dann eine viel kleinere Zugspannung, wodurch auch weniger Eigenwärme entwickelt wird. Die Deformation verläuft allmählicher und auf eine längere Strecke ausgedehnt.

Die Überlegungen können auf Faserbündel übertragen werden, insbes. wenn diese Bündel beim Strecken als wenige Millimeter dickes Band ausgebreitet werden. [VB 687]

Berichtigung

Das Referat meines Vortrages in dieser Ztschr. 67, 34 [1955] sollte lauten: „Vortr. fand (angeregt durch ältere Arbeiten von W. Philippoff), daß Schmieröle mit hochmolekularen Zusätzen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen (wie sie im Gleitlager vorkommen) ihre Viscosität um Größenordnungen verringern können. Versuche an einem Vierlagerprüfstand ergaben, daß diese sog. strukturviscosen Öle weniger empfindlich sind gegen schwankende Drehzahlen, Belastungen und Lagerspiele, und die Last gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilt wird als bei normalviscosen Ölen“.

H. Umstätter [VB 707]

Rundschau

Coffinit, ein neues Uran-Mineral, beschreiben L. R. Stieff, T. W. Stern und A. M. Sherwood. Coffinit findet sich in zahlreichen Uran-Minen des Colorado-Plateaus. Das Mineral enthält bis zu 61 % Uran, Analysen und Infrarot-Analysen machen die Zusammensetzung $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$ wahrscheinlich. Coffinit ist schwarz, diamantglänzend und undurchsichtig. Hauptbeimengungen sind Uraninit, schwarze Vanadinerze, Pyrit, Quarz und Ton. Er ist tetragonal ($a_0 = 6,94 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,31 \text{ \AA}$) und zeigt im Debye-Scherrer-Diagramm mehrere ausgeprägte Linien, das Diagramm ähnelt dem des Thorits $ThSiO_4$. Die Synthese ist noch nicht gelungen. (Science [Washington] 121, 608 [1955]). —Be. (Rd 589)

Die Streuung im natürlichen Vorkommen der Li-Isotope untersuchte A. E. Cameron. An verschiedenen Mineralien unterschiedlicher Herkunft sowie mehreren gebräuchlichen Reagentien wurde die $^7Li/^6Li$ -Häufigkeit massenspektroskopisch ermittelt. Diese ist nicht konstant, sondern schwankt bei gleichen Mineralien je nach Fundort zwischen 12,47 und 12,72. Mittelwert bei etwa

12,60 für Silicate. Durch chemische Einwirkung tritt in verschiedenen Fällen eine Verschiebung der $^7Li/^6Li$ -Verhältniszahlen ein, z. B. bei partieller Fällung einer $0,7 \text{ n LiNO}_3$ -Lösung mit o-Phosphorsäure von 12,87 auf 12,90 im Niederschlag. Die streuenden Werte bei Mineralien können daher von chemischen Einflüssen herrühren. Die voneinander abweichenden Ergebnisse der Massenspektrometrie und der Atomgewichtsbestimmung werden auf Isotopenanreicherung bei den Reinigungsoperationen zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2731 [1955]). —Be. (Rd 592)

7Be und ^{36}Cl entstehen durch kosmische Ultrastrahlung. 7Be (Halbwertszeit 54 d) entsteht in den oberen Schichten der Atmosphäre¹⁾. Es kann relativ leicht nachgewiesen werden, da es trägerfrei vorkommt. Die Bildungshäufigkeit hängt vom Breitengrad ab, doch kann man $0,035 \text{ Atome/sec./cm}^2$ annehmen; der Niederschlag bei einer jährlichen Regenhöhe von 1 m beträgt dann $0,019$

¹⁾ Vgl. diese Ztschr.: Kerne schwerer Elemente in Ultrastrahlung, 64, 117 [1952].