

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“, Fachgruppe „Physik der Hochpolymeren“ im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

Nauheim, 24.—26. April 1956

Aus den Vorträgen:

W. KERN, Mainz: Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie.

Wissenschaftliche Grundlage für die Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen, von Kautschuk und von Cellulose ist die von H. Staudinger begründete makromolekulare Chemie, deren Fundament die Kukulésche Strukturlehre ist. Die Entwicklung der makromolekularen Chemie erforderte neue Begriffe und neue Methoden; an ihrem Anfang steht die Erkenntnis der Existenz polymerhomologer Reihen. Besonders fruchtbar für die Chemie makromolekularer Naturstoffe waren Modelluntersuchungen an synthetischen makromolekularen Stoffen. An den Polyoxymethylenen konnten alle Forderungen der Theorie bis in ihre Feinheiten realisiert werden. Die Untersuchungen an Polystyrolen führten zur Entwicklung der viscosimetrischen und osmotischen Methoden, um nur die wichtigsten zu nennen. Der endgültige Beweis der Existenz von Makromolekülen und ihrer Identität mit den Kolloidteilchen in Lösung gelang durch polymeranaloge Umsetzungen. Solche Reaktionen erfordern einen ungewöhnlichen experimentellen Aufwand, damit der Polymerisationsgrad unverändert, die reaktiven Seitenketten aber in dem gewünschten Sinne umgesetzt werden. Die heutige Entwicklung der makromolekularen Chemie fußt auf den Begriffen, die sich aus diesen Untersuchungen an Kautschuk, Cellulose, Stärke und den synthetischen makromolekularen Stoffen ergeben haben. Auch die technische Entwicklung ist ohne dieses Fundament nicht möglich. Noch bedeutungsvoller wird die makromolekulare Chemie für die Biologie sein, da die wichtigsten Naturstoffe wie Polysaccharide, Proteine und Nucleinsäuren makromolekularen Bau besitzen.

G. NATTA, Mailand: Stereospezifische Katalyse und isotaktische Polymere.

(Erschien in erweiterter Fassung in dieser Ztschr. 68, 393 [1956]).

G. V. SCHULZ, Mainz: Reaktionskinetik der Molekelverzweigung bei Vinyl-Polymeren.

Um langkettige Verzweigungen an Polymermolekülen zu bestimmen, kann man von folgenden Effekten ausgehen. Der Knäeldurchmesser einer verzweigten Molekel ist kleiner als der der unverzweigten Molekel gleichen Molekulargewichts. Dieser Effekt ist direkt durch Messung der Lichtstreuung bestimmbar und äußert sich indirekt in der herabgesetzten Viscositätszahl. Ferner wird in einem Polymeren, bei dessen Bildung Verzweigungsprozesse eine Rolle spielen, die Verteilungskurve der Molekulargewichte — u. U. sehr erheblich — verbreitert. Die Theorie dieser Effekte ist aber noch nicht weit genug durchgearbeitet worden, um durch ihre Messung zu exakten quantitativen Angaben zu kommen; daher ist es erwünscht, Modellspezies mit definiertem Verzweigungsgrad herzustellen. Prinzipiell ist das auf reaktionskinetischer Basis in folgender Weise möglich. Die Verzweigungen kommen durch Übertragungsreaktion einer wachsenden Kette an einer fertigen Polymermolekel zustande. Wenn man die Übertragungskonstante bestimmt hat, so kann man die Polymerisationsbedingungen so ansetzen, daß Molekülen definierten Verzweigungsgrades entstehen. Es wird über Messungen der Übertragungskonstanten am Polymethacrylsäureester und Polystyrol berichtet. Dabei zeigt sich, daß diese Messungen zugleich neuartige Einblicke in die Struktur der Polymermoleküle vermitteln.

G. BIER, Frankfurt/M.: Über die Struktur von Polyvinylchlorid.

Bei Verwendung von Redox-Aktivatoren zur Polymerisation von Vinylchlorid wurde gefunden, daß pro Mol Aktivator eine große Anzahl von Makromolekülen entsteht. Für die Aufteilung der kinetischen Kette in eine große Zahl von Molekelketten ist eine Übertragungsreaktion zwischen einer wachsenden Kette und einem Monomeren verantwortlich. Übertragung ist so möglich, daß a) vom Monomeren ein Atom an die Molekelkette mit Radikalgruppe abgegeben wird, oder daß b) die Molekelkette ein Atom auf das Monomere abgibt.

In jedem Fall entsteht aus dem Monomeren ein Radikal. Bei a) ist der Beginn der Molekelkette ungesättigt, bei b) das Ende der Molekelkette, wobei Beginn und Ende Zeitbegriffe sind. In geringem Maß findet ein Einbau des Aktivators statt. Auch andere Additive wie nieder- oder hochmolekulare Emulgatoren werden eingebaut.

Verzweigungen entstehen durch eine Übertragungsreaktion zwischen einer wachsenden Molekelkette und einer vorher gebil-

deten Makromolekel. Für den Grad der Verzweigung sind chemische Konstitution der Partner, Konzentration (Umsatz) und Polymerisationsverfahren entscheidend. Z. B. ergibt ein kontinuierliches Eintopf-Durchlaufverfahren mehr Verzweigungen als ein diskontinuierliches Verfahren oder ein kontinuierliches Rohrverfahren bei gleichem Umsatz. Produkte, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt waren, ergaben verschiedene Viscositäts-Molekulargewichts (osmotisch)-Beziehungen und verschiedenes Verhalten bei der Fällungstitration. Das kann strukturell bedingt sein oder durch einen verschiedenartigen Einbau von Fremdgruppen, z. B. Aktivator, Emulgator, verursacht sein. Die Frage ist noch nicht entschieden.

Die Polyvinylchlorid-Proben wurden mit LiAlH_4 zu Kohlenwasserstoffen reduziert und versucht, an den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen durch Bestimmung des Verhältnisses CH_3/CH_2 den Verzweigungsgrad zu ermitteln. Die Zahl der CH_3 -Gruppen ist unter 0,5% bei einem Polymerisationsgrad von ca. 1000, d. h. die Produkte sind schwach oder nicht verzweigt. Es sind daher keine allzu großen Variationen der mechanischen Eigenschaften bei verschiedenem hergestelltem Polyvinylchlorid zu erwarten. Dagegen sind starke Änderungen der Eigenschaften zu erwarten, wenn es gelingt, kristallines Polyvinylchlorid herzustellen.

F. HELFFERICH, Göttingen: Ionenaustauscher¹⁾.

W. SCHEELE, Hannover: Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuram-Reihe.

Bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide bei Anwesenheit von Zinkoxyd bildet sich eine größere Menge an Zink-dithiocarbaminat. Bei Anwendung der konduktometrischen Titrationsanalyse zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Dithiocarbaminates sowie des in den Vulkanisaten jeweils noch vorhandenen Thiuramdisulfides wird gezeigt, daß sowohl die Abnahme der Konzentration des Thiuramdisulfides als auch die Bildung des Dithiocarbaminates Reaktionen 1. Ordnung sind und das Dithiocarbaminat — unabhängig von der Temperatur und der Konzentration des Thiuramdisulfides — einen Grenzwert von 66 Mol-% des Thiuramdisulfides erreicht, entsprechend einem Zweidrittel-Umsatz des Disulfides. Sowohl bei der Vulkanisation des Kautschuks mit Thiurammonosulfid und Schwefel (1 g-Atom Schwefel pro Mol Monosulfid) als auch bei der Reaktion des Geraniols mit Thiuramdisulfid werden die gleichen Verhältnisse gefunden. Die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten wurde in allen Fällen erörtert. Zinkoxyd hat einen Einfluß auf die Kinetik der Vulkanisation. Buna S 3 verhält sich wie Naturkautschuk.

H. WESTLINNIG, Kalscheuren: Struktur von Füllstoffen und ihre Wirkung in Kautschuk und Kunststoffen.

(Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.).

R. ECKER, Leverkusen: Sekundäre Erweichungsbereiche bei Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfpfopolymerisaten.

Mit Hilfe von Schwingungsuntersuchungen an hochpolymeren Stoffen lassen sich charakteristische Erweichungsbereiche an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfpfopolymerisaten, auch sekundärer Art, leicht feststellen. Das Auftreten solcher Erweichungsbereiche gestattet Aussagen über den Aufbau dieser Stoffe. Ausgeprägte Nebenmaxima von Mischpolymerisaten, wie Buna SS oder Buna S 3, werden durch Häufungen des Styrols in der Kette gedeutet, die zu sekundären Absorptionsmaxima in der Dämpfungskurve bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur führen. Analoge Bereiche wurden auch bei Mischpolymerisaten aus Butadien und Acrylsäurenitril gefunden. Bei Polymerisatgemischen, z. B. einem Verschnitt von Naturkautschuk und Polystyrol oder Polyäthylen, liegt das erste Maximum bei der für Naturkautschuk charakteristischen Temperatur, während das zweite Maximum eindeutig dem Polystyrol bzw. Polyäthylen zuzuordnen ist. Das bekannte Pfpfopolymerisat „Hevea plus“, bei dem Methacrylsäure-methylester auf Naturkautschuk aufpolymerisiert wurde, zeigte ein analoges primäres und sekundäres Maximum wie die entsprechenden Polymerisat-Gemische aus den genannten Komponenten. Diese Beobachtungen lassen Schlüsse zu auf das Verhalten von niedrigmolekularen und hochpolymeren Weichmachern. Bei einer echten Weichmachung wird die Temperaturlage des ersten Maximums nach niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei hoch-

¹⁾ Ein Aufsatz über die Kinetik des Ionenaustausches erscheint demnächst in dieser Ztschr.

polymeren Weichmachern treten fast immer sekundäre Erweichungsbereiche, die nur diesem Weichmacher zuzuordnen sind, auf. Somit stellen diese Schwingungsuntersuchungen wertvolle Methoden dar, mit deren Hilfe es in Verbindung mit anderen chemischen und physikalischen Methoden gelingt, tiefer in die strukturellen Zusammenhänge der Hochpolymeren einzudringen. In vielen Fällen können diese technischen Analysen der Hochpolymeren einen ersten Anhaltspunkt geben, der dann durch zusätzliche analytische Untersuchungen weiter ausgebaut und ergänzt werden kann.

H. THURN, Ludwigshafen/Rh.: *Mechanische und dielektrische Schwingungsdämpfung in Hochpolymeren.*

Das Relaxationsverhalten von Molekelteilen in elektrischen und mechanischen Wechselfeldern ist die Ursache für das Auftreten von Maxima in den Frequenz- und Temperaturkurven der Verluste. Die Verschiebung der dielektrischen Verlustmaxima folgt bei polaren, amorphen Hochpolymeren gleichen Gesetzen. Aus dieser Verschiebung ergibt sich, daß die zugeordnete Aktivierungsenergie mit steigender Frequenz abnimmt. Die Theorie berücksichtigt diese und andere Effekte nicht und kann deshalb nur qualitative Aussagen über Bewegungsmechanismen und Zusammenhaltkräfte liefern. Solche qualitativen Aussagen kann man aber einfacher durch Vergleich der Kurven gewinnen, die man bei systematischer Variation der chemischen Konstitution der untersuchten Stoffe mißt. Der Vergleich von elektrischen und mechanischen Dämpfungsmessungen, die bei $2 \cdot 10^6$ Hz als Funktion der Temperatur an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern ausgeführt wurden, hat gezeigt, daß die mechanischen Verlustmaxima bei tieferen Temperaturen liegen, als die elektrischen. Berücksichtigt man die verschiedene Art der Molekelbewegungen in einem mechanischen und einem elektrischen Wechselfeld, so kann man aus diesen Temperaturunterschieden zwischen und innerhalb der drei Reihen Aussagen über Zusammenhaltkräfte, insbes. Dipolkoppelungskräfte und über die unterschiedliche Bewegungsmöglichkeit von polaren Gruppen gewinnen.

KARL WOLF, Ludwigshafen/Rh.: *Über die Bestrahlung von Kunststoffen mit energiereicher Strahlung.*

Nach einer Behandlung der grundlegenden Phänomene der Ionisation durch energiereiche Strahlung und ihrer Folgeerscheinungen in Hochpolymeren wurden die für solche Bestrahlungen in Frage kommenden Strahlungsquellen vergleichend besprochen. Die Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen — Molekelaufbau, Vernetzung und Molekelabbau — wurden an Silikonöl, Kautschuk, Polystyrol und Polyisobutylen diskutiert.

In gemeinsamen Versuchen mit **Thurn** und **Schmieder** wurde Polyäthylen Reaktor- und Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die

Proben wurden mit Ultraschall- und Torsionsschwingungsmessungen sowie röntgenographisch und polarisationsmikroskopisch untersucht. Gegen Sauerstoff-Einwirkung geschützt bestrahlte Proben zeigten mit wachsender Strahlungsdosis zunehmende Vernetzung und eine dadurch erzeugte Gummielastizität oberhalb des Schmelzbereiches. Mit enger werdenden Netzbögen wurde eine Zunahme des Elastizitäts- bzw. Schubmoduls und eine gleichzeitig zunehmende Störung der Kristallinität beobachtet. Die Oxydation an in Gegenwart von Luft bestrahlten Proben zeigt sich in Unterschieden zwischen Innerem und Äußerem der Probe bezüglich Polarität, Elastizität und Kristallinität.

H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: *Die Bedeutung von Langperiodeninterferenzen für die Struktur von Hochpolymeren.*

Die bei synthetischen Fäden mit Röntgenuntersuchungen gefundenen Meridianreflexe mit einer Periode im Bereich von etwa 80 bis 200 Å sind der Ausdruck für einen im Mittel periodischen Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen. Es war die Frage, ob auch Cellulose-Fäden Langperiodeninterferenzen aufweisen. Nach dem Erhitzen von künstlichen Cellulose-Fäden auf 200 °C in Wasser war bereits eine Periode von 165 Å gefunden worden. Neuerdings zeigten Cellulose-Fäden nach einer Hydrolysebehandlung deutliche Meridianinterferenzen. Fortisan-Fäden, die 15 min bei 100 °C in 2 n HCl behandelt worden waren, zeigten im mit Wasser gequollenen Zustand und auch trocken eine Periode von 150 bis 160 Å. Reifenseide (Viscoseverfahren) zeigt nach 10 min Hydrolyse bei 100 °C im gequollenen Zustand eine Periode von 140–145 Å und trocken 112–125 Å. Nach einer 800 h langen Hydrolyse von Reifenseide bei 20 °C in 2 n HCl wird bei den gequollenen Fäden ein sehr kräftiger Meridianreflex mit einer Periode von 177 Å und trocken mit 156 Å gefunden. Da bereits die unbehandelte Reifenseide im gequollenen Zustand eine schwache aber deutliche Interferenz mit 150 Å zeigt, muß angenommen werden, daß die Periodizität in der Faser schon vor der Hydrolyse vorhanden ist und durch die Behandlung nur deutlicher in Erscheinung tritt. Es wird dies verständlich, wenn man annimmt, daß vorzugsweise in den Unordnungsbereichen Cellulose zu einem Teil gelöst wird, wodurch Lücken entstehen, die einen größeren Dichteunterschied von Ordnungs- und Unordnungsbereich verursachen. Die hierbei auftretenden Änderungen des Wertes für die Periode muß wohl so verstanden werden, daß der Schwerpunkt des breiten Gebietes aller Einzelwerte der Länge von Ordnungs- und Unordnungsbereichen sich verschiebt, weil z. B. auch vorzugsweise kleine Kristallisationsbereiche bei der Behandlung zerstört werden. Diese Untersuchungsmethode gibt einen Einblick in die Feinstruktur der Fasern, da sie die Länge der Kristallite zusätzlich der Länge der Unordnungsbereiche liefert. [VB 793]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 17. Mai 1956

F. RICHTER, Frankfurt-Höchst: *Nomenklatur und Registrierung auf dem Gebiet der organischen Chemie als Konstitutionsproblem.*

Die Prinzipien der organischen Nomenklatur werden mit den Chiffrierungs-Systemen von **Dyson** und **Wiswesser** in ihren Grundzügen (nach Maßgabe der letzten monographischen Veröffentlichungen) hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in der Registrierung von Strukturen verglichen. Eine weitergehende Vereinheitlichung der Ordnungsprinzipien auf den verschiedenen Gebieten wäre sehr erwünscht. Das Ausmaß der zu erreichenden Vereinheitlichung hängt jedoch von der noch nicht abgeschlossenen weiteren Entwicklung der Chiffrierungs-Systeme und dem Anwendungsbereich ab, den man ihnen zuweisen will. [VB 797]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 19. Juni 1956

E. THILO, Berlin: *Neue Ergebnisse aus der Chemie der kondensierten Phosphate¹⁾.*

Die chemische Konstitutionsermittlung der kondensierten Phosphate, auf Grund der Metaphosphate mit Ringanionen, Polyphosphate mit Kettenanionen und vernetzte Phosphate mit den Untergruppen iso-Poly-, iso-Meta- und Ultraphosphate zu unterscheiden sind, wurde am Beispiel der zur Gruppe der Polyphosphate gehörenden Verbindungen $(\text{LiAsO}_3)_n$, $(\text{NaAsO}_3)_n$ und NaPO_3 durch exakte und vollständige röntgenographische Strukturbestimmungen endgültig bestätigt.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 67, 141 [1955].

Die Art der bei der thermischen Entwässerung saurer Monophosphate entstehenden stabilen Endprodukte hängt in erster Linie von der Art der Kationen ab — mittelgroße Kationen wie Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} usw. bedingen die Bildung von Metaphosphaten, kleine und große Kationen die von Polyphosphaten — außerdem von äußeren Bedingungen, wie der Art des Erhitzens und besonders dem äußeren H_2O -Partialdruck.

Die Kinetik und Art der Produkte der Hydrolyse der Polyphosphate hängt vom pH der Lösung ab. In neutralem Medium verläuft die Hydrolyse ausschließlich von den Kettenenden her. Es entstehen Mono- und Trimetaphosphat im Molverhältnis 1:1 nach einem Mechanismus, mit dessen Hilfe sich die Kettenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildung kleiner Mengen von Tetrametaphosphat leicht erklären läßt. In saurem Medium, in dem die Mesomeriemöglichkeiten der Polyphosphat-Ketten wenigstens zum Teil aufgehoben sind, findet die Hydrolyse innerhalb der Ketten statt. Die Art der chromatographisch leicht nachweisbaren Hydrolysenprodukte bietet ein sicheres Kriterium für die Identifizierung von aus lebenden Zellen isolierten Polyphosphaten.

Die Ionenaustauschernatur der Polyphosphate wird an Hand neuer Versuche über die Zusammensetzung der Niederschläge mit Ca^{2+} -Ionen bestätigt. Es wird gezeigt, daß Fällungsreaktionen mit mehrwertigen Kationen nicht zu einer Trennung von Polyphosphatgemischen führen können.

Vernetzte Phosphate des Natriums entstehen beim Entwässern von NaH_2PO_4 -Schmelzen, die überschüssige Phosphorsäure enthalten. Ihre Bildung ist eine Zeitreaktion, bei der zwei unterscheidbare Typen von Vernetzungsstellen entstehen, die sich mit der Zeit bis zu einem Gleichgewicht ineinander umwandeln. Vernetzte Phosphate lassen sich durch die viscosimetrische Untersuchung ihrer Lösungen leicht erkennen, weil die Vernetzungsstellen in wässrigem Medium schnell hydrolysiert werden. [VB 798]