

## IUPAC-Symposium über Makromoleküle

12. bis 17. Oktober 1959 in Wiesbaden

Aus den Vorträgen:

G. NATTA, Mailand: *Fortschritte der stereospezifischen Polymerisation.*

Zum Nachweis der isotaktischen Struktur von nicht kristallisierbaren Polymeren wurden zwei Methoden entwickelt:

Modifizierung der Raumbeanspruchung der Seitengruppen solcher Polymerer durch chemische Umsetzungen. Die katalytische Hydrierung der Benzolkerne der amorphen Polymeren des p-Chlor-, m-Chlor-, p-Brom- und m-Fluorstyrols mit Raney-Ni bei 200 °C, führt zu kristallinem, isotaktischem Polyvinyl-cyclohexan.

Copolymerisation des Monomeren, das ein amorphes Homopolymeres gibt, mit einem chemisch ähnlichen Monomeren. p-Methylstyrol liefert z. B. mit Styrol ein kristallines Copolymeres mit gleicher Elementarzelle und mit Gitterkonstanten normal zur Hauptachse, die nur wenig von denen des isotaktischen Polystyrols abweichen, wobei diese Abweichung mit wachsendem p-Methylstyrol-Gehalt steigt. Durch Extrapolieren der aus den Gitterkonstanten der Copolymeren berechneten Dichten auf die der reinen isotaktischen Homopolymeren, findet man einen Wert, der mit dem gemessenen des Poly-p-methylstyrols in Einklang steht.

Polymorphie wird auch bei sterisch regelmäßig gebauten Polymeren beobachtet:

1. Polymorphie infolge Existenz von Modifikationen mit verschiedener Kristallstruktur findet man beim Poly-1,4-trans-butadien, das bei 60 °C, von einer kristallinen Modifikation mit der Identitätsperiode 4,92 Å in eine solche mit der Identitätsperiode 4,68 Å übergeht; bei der Kontraktion wird mechanische Arbeit geleistet.

2. Polymorphie infolge Existenz instabiler Kristallmodifikationen. Beim Poly- $\alpha$ -buten kann die Polymerenkette je nach Kristallisationsbedingungen eine ternäre oder nicht ternäre Wendelsymmetrie annehmen.

3. Isotaktische Polymere können, bei gleichbleibender Wendelsymmetrie und Identitätsperiode, verschiedene Anordnung der Ketten im Kristall zeigen. Beim isotaktischen Polypropylen existiert eine monokline Elementarzelle ( $d = 0,94$ ), in der sich links- und rechtsdrehende Wendeln in regelmäßiger Anordnung zu je zweien gegenüberstehen. Durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Polymeren erhält man eine parakristalline, smektische Modifikation ( $d = 0,88$ ), in der links- und rechtsdrehende Wendeln wahllos verteilt sind. Diese Unterschiede lassen sich zwar im Röntgendiagramm, aber nicht in den IR-Spektren finden, da letztere nur die Kettenstruktur selbst anzeigen.

4. Enantiomorphe Kristalle, die nur aus links- oder rechtsdrehenden Wendeln bestehen, wurden im Falle der isotaktischen Polymeren des tert.-Butylacrylats und des 5-Methylhexens beobachtet.

Syndiotaktisches Polypropylen wurde durch Direktsynthese aus Propylen zugänglich. Im Gegensatz zu anderen isotaktischen Polymeren, z. B. des Butadiens, die planar gebaut sind, bildet das recht hochschmelzende syndiotaktische Polypropylen eine quaternäre Wendel mit einer Identitätsperiode von 7,3 Å.

Die Serie der di-isotaktischen Polymeren, die aus 1,2-disubstituierten Vinyl-Verbindungen ( $\text{CHR}-\text{CHR}'$ ) zugänglich sind, und von denen bislang nur die Polymeren des cis- und trans-Deutero-propen-1 bekannt waren, wurde jetzt durch die Gewinnung der kristallinen di-isotaktischen Polyalkenyläther (z. B.  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)$ ) in den beiden stereoisomeren (threo- und erythro-)Formen erweitert.

Von besonderem Interesse für die Kristallographie isotaktischer Makromoleküle erscheint das Studium der Phänomene von Isomorphie und Isodimorphie. Dabei kann man drei Haupttypen von Isomorphie unterscheiden: a) Isomorphie bei verschiedenartiger Lagerung (up und down) der Substituenten gleicher Monomereinheiten. — b) Isomorphie bei Bildung von Mischkristallen aus isotaktischen Polymeren verschiedenartiger Monomere. — c) Kettenisomorphie im Falle von Copolymeren auf Grund des Phänomens der „Isomorphie zwischen Monomereinheiten“.

V. KARGIN, Moskau: *Der Ordnungsprozeß in amorphen Polymeren und beim Kristallisationsmechanismus.*

Die Alkalisalze der Polyacrylsäure sind unter dem Elektronenmikroskop als gut ausgebildete Stäbchenpakete, die mehr als ein Dutzend Makromoleküle enthalten, sichtbar. Bei vielen Poly-

meren sind solche Stäbchenpakete nur in sehr verd. Lösung beständig, so daß sie sich nach dem Abscheiden alsbald zu kugelförmigen Gebilden von etwa 1  $\mu$  Durchmesser zusammenrollen. Aus den Elektronenbeugungsspektren ergibt sich, daß die Polymerenaggregate in Form von Stäbchen oder Kugeln stets amorph sind.

Oft falten sich die Stäbchenpakete jedoch auch zu regelmäßigen Polyedern zusammen. Bei Polycarbonaten kann man solche Strukturen feststellen, die zwar nicht kristallin sind, doch eine der kristallinen sehr naheliegende Struktur aufweisen. In diesen Fällen kann die äußere Gestalt der Molekülaggregate die Unregelmäßigkeiten der Polymerenkette zum großen Teil aufwiegen. Ähnliche Beobachtungen liegen für Copolymere (Methylmethacrylat-Methacrylsäure, Äthylensulfosäure-Acrylsäure) vor.

Umgekehrt können makromolekulare Stoffe mit regelmäßig gebauter Kette, die normalerweise kristallin sind, unter gewissen Abscheidungsbedingungen amorphe Aggregate liefern. Polyäthylen vom Molekulargewicht 1,5 Millionen liefert, aus <0,0001-proz. Lösung abgeschieden, kugelförmige Aggregate, die ein amorphes Elektronenbeugungsspektrum zeigen. Scheidet man es jedoch aus konz. Lösung ab, so bilden sich polyedrische Formen, deren Elektronenbeugungsspektrum kristalline Struktur anzeigt. Analoges beobachtet man bei Guttapercha, Polycaprolactam und Polytetrafluoräthylen. Die eigentliche Kristallisation ist demnach nur der letzte Schritt des Gesamt-Kristallisationsprozesses. Der erste und bedeutsamste Schritt ist die Anordnung der Polymerketten zu regelmäßigen Aggregaten, die die eigentliche Kristallisation vorbereiten. Für die Kristallisation spielt außer der Struktur der Ketten die Thermodynamik der Phasenumwandlung eine entscheidende Rolle.

A. KELLER, Bristol (England): *Morphologie von kristallinen Polymeren.*

Das Studium der Textur kristalliner Polymerer geht am besten von Sphärolithen und Einkristallen aus, für die jetzt eine gute Herstellungstechnik vorliegt. Fast alle kristallinen Polymeren bilden Sphärolithe mit fasriger Morphologie, oft sind sie jedoch nur mit dem Elektronenmikroskop sichtbar. Es hat sich bestätigt, daß sie Produkte der primären Kristallisation sind und sich auf Kosten der nichtkristallinen Schmelze entwickeln. Röntgenuntersuchungen zeigen die tangentielle Anordnung der Polymerketten in den Sphärolithen, was sich nun auch durch Elektronenbeugungsaufnahmen an Polyamiden bestätigen ließ.

Besonders wertvolle Aufschlüsse ergab das Studium von Einkristallen. Es gelang kürzlich an drei Stellen unabhängig (P. Till, A. Keller, Erhard W. Fischer) mit Hilfe der Abkühlungsmethode Einkristalle von synthetischen Polymeren zu erhalten, die unter dem Elektronenmikroskop als gut ausgebildete geometrische Formen erscheinen. Die Einkristalle besitzen, je nach Herstellungsbedingungen verschiedenen Habitus. Es handelt sich um Plättchen von 100 Å Dicke, die im Falle des Niederdruck-Polyäthylens alle Formen zwischen Rauten und Dendriten annehmen können. Plättchen mit immer kleinerem Durchmesser liegen pyramidal angeordnet aufeinander. Beim isotaktischen Poly-4-methylpenten-1 sind die pyramidal angeordneten Plättchen quadratisch. Auch beim isotaktischen Polypropylen und beim Teflon® scheinen Einkristalle zugänglich zu sein. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, daß die Polymerketten senkrecht zur Plättchenebene angeordnet sind (kürzeste Kristalldimension). Beim Polyäthylen stimmt die lange Diagonale der Rauten mit der a-Achse, die kurze mit der b-Achse überein, während die Oberfläche {110} entspricht. Das Poly-4-methylpenten-1 besitzt, entsprechend dem quadratischen Kristallhabitus, tetragonale Symmetrie. Da die Kettenlänge der Polymeren weitaus größer ist als der Plättchen-Durchmesser, müssen die Ketten zwangsläufig gefaltet sein, was frühere Annahmen bestätigt. Beim Polyäthylen falten sich die Ketten in den vier verschiedenen Quadranten der Raute entlang verschiedenen {110} Richtungen. Die die vier Quadranten voneinander abtrennenden schmalen Sektoren mit {100} Oberflächen, die man auf Grund der beschriebenen Struktur erwarten müßte, lassen sich einwandfrei feststellen, wenn man bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt. Die Trennzonen erleiden dabei Veränderungen infolge frühen Schmelzens, wobei diese sichtbar werden.

Die Beziehungen zwischen Sphärolith und Einkristall sind nicht gut bekannt, doch beobachtete man Zwischenstadien mit intermediären Eigenschaften: Laminare Strukturen beim Teflon

(H. Stuart, C. Bunn), Bänder bei Polyamiden (A. Keller), Dendriten beim isotaktischen Polystyrol (G. Natta) und beim Polyoxymethylen (P. Geil).

A. KELLER und A. O'CONNOR, Bristol: Über die Beziehung zwischen Kettenfaltung und Kettenlänge beim Polyäthylen.

Eine Untersuchung der Langperioden des linearen Polyäthylens mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung ist durch die Darstellung von Polyäthylen-Einkristallen möglich geworden. Die plättchenförmigen Einkristalle werden mit der von Kratky beschriebenen Versuchsanordnung untersucht. Als Ausgangsmaterial dienen lineare Polyäthylene vom <sup>®</sup>Marlex-Typ, die durch Heißeextraktion im Soxhlet fraktioniert werden. Durch Extraktion mit Trichloräthylen und Xylol zwischen 54 ° und 122 °C gelingt eine Aufteilung des gesamten Materials in 13 Fraktionen steigenden Molekulargewichts. Der überstrichene Molekulargewichts-Bereich liegt zwischen etwa 1000 und 100000. Die Fraktionen zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht eine asymptotische Zunahme des Schmelzpunktes, der bei der 11. Fraktion (entspr. einem abgeschätzten Molekulargewicht von einigen 10000), den von der Theorie geforderten maximalen Schmelzpunkt von 135 °C erreicht.

Das interessanteste Ergebnis ist ein durch die gesamte Fraktionenreihe hindurch konstanter Wert der Langperiode, normal zur Plättchenfläche, von etwa 100 Å. Dies bedeutet, daß die Polyäthylen-Ketten, unabhängig vom Molekulargewicht, sich nach je etwa 100 Å Länge aufeinander falten, wobei jede einzelne Kette ein paralleles Bündel von Kettensegmenten bildet. Geht man zu niedermolekularen Paraffinen von etwa 100 Å Länge über, so ergibt sich eine identische Struktur, mit dem Unterschied, daß die Langperiode gleich der Kettenlänge ist. Bei kürzeren Paraffinen ist die Langperiode entsprechend kleiner. Eine Langperiode von etwa 100 Å wird bei einer Kristallisationstemperatur von 54 °C erhalten. Variiert man die Temperatur, so variiert auch die Langperiode im gleichen Sinne (46 °–122 °C Kristallisationstemperatur = 90–120 Å Langperiode).

DIETRICH BRAUN, Mainz: Nachweis der taktischen Struktur an einem nicht kristallisierbaren Polymeren.

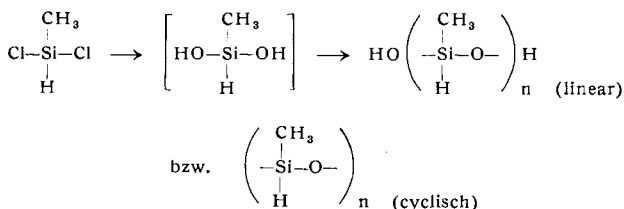
Nicht alle sterisch regelmäßig gebauten Polymeren können kristallisieren. Durch chemische Abwandlungen der Seitengruppen, welche die Sperrigkeit vermindern, ist es oft möglich ein amorphes Polymeres in ein kristallisierbares zu verwandeln (s. Vortrag G. Natta). Vortr. beschritt einen anderen Weg, um zu beweisen, daß amorphe Polymere, trotz taktischer Struktur, oft nur aus räumlichen Gründen nicht kristallisationsfähig sind.

Ein kristallines, isotaktisches Polystyrol wird mittels HJ/HJO<sub>3</sub> in den p-Stellungen der Benzolringe jodiert, wobei ein Poly-p-jodstyrol mit etwa 52–53 % Jod-Gehalt erhalten wird (theoretischer Wert = 55,2 %). Das Polymere ist amorph und kann auch durch thermische Behandlung nicht zur Kristallisation gebracht werden. Der Grund hierfür ist vermutlich die erhöhte Sperrigkeit der jodierten Benzolringe; doch könnte auch die nicht völlig quantitative Jodierung eine ungünstige Rolle spielen. Das Poly-p-jodstyrol kann durch Einwirkung von metallischem Lithium metalliert (Poly-p-lithium-styrol) und durch anschließendes Behandeln mit Wasser in fast reines Polystyrol zurückverwandelt werden. Während dieser Umsetzungen wird das Polymere nicht abgebaut. Das erhaltene Polystyrol kristallisiert nach einer thermischen Behandlung. Seine physikalischen Eigenschaften entsprechen praktisch denen des Ausgangs-Polystyrols.

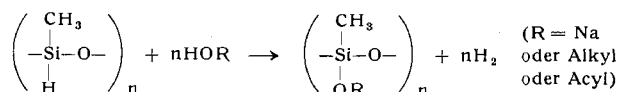
Es kann daher gefolgert werden, daß ein isotaktisches Polystyrol, trotz tiefgreifender chemischer Umsetzungen an den Seitengruppen (Benzol-Kernen), die sterische Ordnung seiner Hauptkette unverändert beibehält. Notwendigerweise müssen auch alle Zwischenstufen der chemischen Umwandlung als isotaktisch angesehen werden. Die Ursache für die fehlende Kristallinität dieser Zwischenstufen ist wahrscheinlich auf räumliche Gründe zurückzuführen.

S. NITZSCHE, Burghausen: Einige Umsetzungen mit Methyl-wasserstoff-polysiloxanen.

Methyl-wasserstoff-polysiloxane, Silicone mit hydrid-artig gebundenem Wasserstoff, erhält man bei der Hydrolyse von Methyl-dichlor-silan:



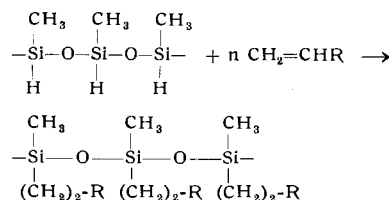
Der Wasserstoff ist in diesen Verbindungen durch die Substituenten stark negativiert und bestrebt, sich als Proton abzuspalten. Durch Einwirkung von Alkali entsteht so unter Wasserstoff-Abspaltung die polymere Methyl-kieselsäure, mit Alkoholen bilden sich analog die Alkoxy-Derivate, mit organischen Säuren, in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>, die Acyl-Derivate:



Auch die endständigen Hydroxyl-Gruppen eines Dimethyl-polysiloxans reagieren so mit Methyl-wasserstoff-polysiloxan, wobei bereits mit kleinen Mengen des letzteren Vernetzung und Vulkanisierung zu Siliconkautschuk eintritt. Dibutyl-zinn-dilaurat ist als Katalysator geeignet.

Die Methyl-wasserstoff-polysiloxane sind in Gegenwart von Spuren eines Protonen-abgebenden Katalysators starke Reduktionsmittel<sup>1)</sup>.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die Addition an C=C-Doppelbindungen in Gegenwart von Metallkatalysatoren (Pd, Pt):



So lassen sich Additionsprodukte mit Acrylsäure, Acrylonitril, Ölsäuremethylester und Styrol erhalten.

Methyl-wasserstoff-polysiloxan vermag Titan-tetrachlorid oder -alkoholate, in Gegenwart von Alkohol in Spuren, zu reduzieren. Arbeitet man in Gegenwart von Vinyl-Verbindungen, so erfolgt Polymerisation. Styrol liefert dabei ein silicium-haltiges Polystyrol, Äthylen bei Normaldruck ein hochmolekulares Polyäthylen. Der Katalysator enthält dabei keine Titan-Alkyle. Das Polymere zeichnet sich durch sehr gute Licht- und Wärmebeständigkeit aus.

W. P. SLICHTER, Murray Hill, N.J. (USA): Kernresonanz-Studien der Bewegungen in Molekülen.

Vortr. untersuchte die molekulare Beweglichkeit von drei gummi-amorphen Linearpolymeren mit Methyl-Seitengruppen: Naturkautschuk, ataktisches Polypropylen und Polyisobutylen, in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurve der Protonenresonanzlinien-Breite zeigt dabei einen scharfen Wendepunkt im Temperaturbereich, der in etwa mit dem der dilatometrisch gemessenen Glas-Umwandlungstemperatur übereinstimmt. Auch die Kurven des zweiten Momentes zeigen in diesem Gebiet einen Wendepunkt. Die stete Zunahme des zweiten Momentes noch bei sehr tiefen Temperaturen bei den drei untersuchten Polymeren deutet darauf hin, daß es sich hier um die Rotationsbewegung der Methyl-Seitengruppen handelt, die infolge der freien Drehbarkeit dieser Gruppen nur wenig Energie erfordert und daher nur bei äußerst tiefen Temperaturen verschwindet. Am Wendepunkt sind die CH<sub>3</sub>-Gruppen in voller Bewegung. Die am Modell der kristallinen Polymeren berechneten Grenzwerte des 2. Momentes für starre Molekeln werden beim Naturgummi experimentell bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erreicht; bei den anderen beiden Polymeren muß man noch viel tiefer gehen.

Große Unterschiede findet man im Absolutwert des 2. Momentes beim Vergleich der ataktischen Polymeren des Buten-1, des Propylens und des Styrols. Das Buten-1 mit sehr beweglichen Seitengruppen (–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) besitzt die höchsten Werte des 2. Momentes. Das Polypropylen liegt dicht darunter, während das Polystyrol mit seinen sperrigen Phenyl-Gruppen ein sehr viel tieferes 2. Moment besitzt.

Bei kristallinen Polymeren ist es möglich, das Spektrum in kristalline und amorphe Komponente zu zerlegen und somit zwei temperaturabhängige Werte der Resonanzlinien-Breite anzugeben. Im Falle von Polyäthern (Polyoxymethylen, Polyäthylenoxyd, Poly-D,L-propylenoxyd) läßt sich zeigen, daß der Kurvenverlauf durch den Kristallisationsgrad, d. h. durch die Steifheit der Molekel bestimmt wird.

Polymethacrylester mit verschiedenen aliphatischen Seitengruppen zeigen im Spektrum eine Zunahme der molekularen Bewegung mit der Länge der Seitengruppe (Methyl-, Hexyl-, Lauryl). Beim Docosylester nimmt die Beweglichkeit wieder ab, seine Umwandlungstemperatur ist recht hoch und scharf. Dies rührt daher, daß sich sehr lange Seitengruppen parallel zur Hauptkette lagern, was eine geordnete Struktur hervorruft.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 69, 96 [1957].

H. MORAWETZ, Brooklyn, N.Y. (USA): *Kinetik und Mechanismus der Acrylamid-Polymerisation im kristallinen Zustand*.

Kristallines Acrylamid, das bei  $-80^{\circ}\text{C}$  einer  $\gamma$ -Strahlenquelle ausgesetzt wird, polymerisiert bei dieser Temperatur nicht. Wird es jedoch anschließend auf  $25^{\circ}\text{C}$  gebracht, so polymerisiert es auch noch viele Monate nach Entfernen der Strahlungsquelle langsam weiter. Die kinetischen Messungen zeigen, daß ein bimolekularer Kettenabbruch vorliegt. Dies entspricht weder dem was bei einer gleichförmigen Verteilung der Radikale noch dem was bei einer Lokalisierung dieser Radikale längs der von den Strahlen gezeichneten Bahnen zu erwarten wäre. Man findet vielmehr Zwischenwerte, die beide Möglichkeiten der Radikalverteilung zulassen. Das Molgewicht des Polyacrylamids steigt bei allen drei Polymerisationstemperaturen ( $25^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$ ) mit dem Umsatz an, was eine geringe Kettenübertragung anzeigt. Der Geschwindigkeitskoeffizient des Wachstums-Schrittes beträgt bei  $25^{\circ}\text{C}$   $0,007\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ , gegenüber  $18000\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$  bei der Lösungspolymerisation, was durch die Hemmwirkung des Kristallgitters hervorgerufen wird. Analog erklärt sich, daß die Radikalkonzentration viel langsamer abfällt als die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Polymerisation von aus Acrylamid und (5 oder 10 %) Propionamid bestehenden Mischkristallen führt, bei gleichbleibender Polymerisationsgeschwindigkeit, zu einer sehr starken Herabsetzung des Molgewichts. Das Propionamid wirkt folglich als Kettenüberträger. Die dabei erhaltenen Durchschnitts-Polymerisationsgrade von 1000–2000 zeigen aber auch, daß die Polymerisation nicht nur längs der kristallographisch bevorzugten Richtungen erfolgt, da sonst nach je 10 bzw. 20 Acrylamid-Einheiten ein die Kette abbrechendes Propionamid-Molekül käme. Die wachsende Kette kann folglich die Propionamid-Molekel durch Polymerisation in einer anderen Richtung umgehen.

N. G. McCURUM, Wilmington (USA): *Studium der inneren Reibung von Copolymeren aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen*.

Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung einiger kristalliner Polymerer wurde mittels Torsionsschwingungsversuchen bei Frequenzen von etwa 1 HZ untersucht. Man findet bei kristallinen Polymeren, neben dem „kristallinen“ Relaxationsmaximum, mehrere „amorphe“ Maxima (2 oder mehr). Während die Zuordnung dieser Maxima bei vielen amorphen Polymeren möglich ist (z. B. bei den Polymethacrylaten: Hauptkette, polare Anteile der Seitengruppen, paraffinischer Anteil der Seitengruppen), gelingt eine solche Zuordnung bei kristallinen Polymeren noch nicht gut. Um die offensichtlich bedeutsame Rolle der Seitengruppen auch im kristallinen Polymerem zu erkennen, wurden kristalline Copolymere Tetrafluor-äthylen-Hexafluor-propylen verschiedener Zusammensetzung sowie kristalline Polyäthylene und Polypropylene untersucht.

Reines Teflon® besitzt zwei amorphe Maxima bei  $176,5^{\circ}\text{K}$  und bei  $400^{\circ}\text{K}$  sowie ein breites kristallines Maximum zwischen  $220$  und  $400^{\circ}\text{K}$ . Durch Zusatz steigender Mengen (5,5; 7,5; 14 %) Hexafluor-propylen wird das erste Glas-Umwandlungs-Maximum stark vergrößert und gleichzeitig von  $400$  auf  $350^{\circ}\text{K}$  verschoben. Das zweite Glas-Umwandlungs-Maximum wird lediglich stark erniedrigt, jedoch nicht in der Temperaturlage verschoben. Es wird daher geschlossen, daß das erste Glas-Umwandlungs-Maximum den Seitengruppen und den langen Hauptkettenabschnitten, das zweite den kurzen linearen Kettensegmenten zuzuschreiben ist.

Auch beim Polyäthylen liegen zwei amorphe Maxima vor ( $333$  und  $156^{\circ}\text{K}$ ), die sich analog verhalten wie beim Teflon®. Das erste Glas-Umwandlungs-Maximum verschiebt sich, bei Zunahme der Verzweigungen, nach tieferen Temperaturen, während sich das zweite dabei nicht verschiebt. Auch das isotaktische Polypropylen besitzt zwei analoge Glas-Übergangs-Maxima ( $273$  und  $170^{\circ}\text{K}$ ), von denen das erste mit zunehmendem Kristallisationsgrad stark absinkt. Außerdem besitzt dieses Polymere noch zwei Nebenmaxima bei  $53$  und  $19^{\circ}\text{K}$ , die der Rotationsbehinderung der Methyl-Seitengruppen in den kristallinen bzw. amorphen Bereichen zugeschrieben werden.

H. ZAHN, Aachen: *Röntgenstruktur von linearen Oligomeren*.

Debyogramme und Kleinwinkelaufnahmen von kristallinen Oligomeren der Perlon®, Rilsan®, Nylon®- und Terylen®-Reihe zeigen bereits einen deutlichen Übergang in den Bereich der hochpolymeren Vertreter.

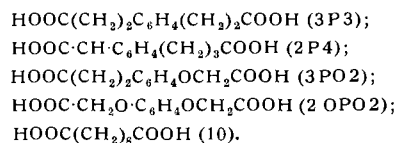
Bei den Debyogrammen kann man zwei Typen von Kristallgittern unterscheiden. Die ersten, zuweilen auch die zweiten und dritten Glieder der homologen Reihe zeigen noch ein individuelles Kristallgitter. Identität zwischen den Kristallgittern der Oligo- und der Hochpolymeren findet man schon bei recht niedrigen Vertretern. Bei Terylen, Rilsan und Nylon 66 genügen bereits zwei

Carbonamid-Bindungen, um ein für hochmolekulare Substanzen typisches Gitter aufzubauen. Bei Terylen ist dabei nur eine Moleküllänge von  $20\text{ \AA}$  notwendig. Perlon erfordert bereits recht lange Ketten. Beim Rilsan findet man außerdem noch einen Fall von Polymorphie. Je nach Kristallisationsbedingungen, erhält man eine hexagonale oder eine monokline Modifikation.

Die Kleinwinkelaufnahmen ergeben fünf Typen von Langperioden: a) Hochpolymerengitter ohne Langperiode. Findet sich beim Tetrameren der Perlon-Reihe. b) Das Inkrement ist identisch mit der Faserperiode. Zahlreiche Oligomere kristallisieren im Hochpolymerengitter, wobei die Langperiode eine lineare Funktion des Molekulargewichts ist. Hierher gehören die normalen und viele endständig substituierte Oligomere des Nylon 66 (Dibenzylester). — c) Das Inkrement ist kleiner als die Faserperiode. In diesen Kristallen liegt die Molekülachse schief auf der Basisebene. Beispiele sind die Carbobenzoxyster der Rilsan- und die Dicarbobenzoxyderivate der Diamine der Nylon 66-Reihe. — d) Das Inkrement ist größer als die Faserperiode. Diese Fälle liegen bei längsassozierten Doppelmolekülen von Carbobenzoxyderivaten der Perlon-Reihe, die schief zur Basisebene liegen, vor. — e) Die Langperiode ist unabhängig von der Molekülgröße (Hess- und Kiessigsche Langperioden). Hierher gehören die höheren Oligomeren der unsubstituierten Perlon-Reihe. Bei ihnen scheint eine unvollkommene Kristallisation in der dritten Dimension des Kristallgitters vorzuliegen.

P. THOMAS, T. TRANTER und G. TYLER, Pontypool (England): *Isomorphie in Copolyamiden*.

Vortr. copolymerisieren eine Serie von Salzen des Hexamethylen-diamins mit verschiedenen p-Phenylen-dicarbonsäuren und mit Sebacinsäure. Die benutzten Dicarbonsäuren:



Die Schmelzdiagramme der Polykondensate zeigen, daß nur beim Copolyamid 6-3P3/6-3PO2, bei dem im Comonomeren eines symmetrischen Amids (6-3P3) eine Methylen-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, eine praktisch lückenlose Reihe von Mischkristallen und damit wirkliche Isomorphie möglich ist. Bei den Copolyamiden 6-3P3/6-2 OPO2 und 6-3PO2/6-2 OPO2, bei denen mehr als ein Sauerstoffatom enthalten ist, besitzt jedes Polyamid seine eigene Kristallstruktur, doch ist es möglich bis zu 15 % am anderen Comonomeren in die beiden Kristallgitter einzubauen. Ist der Gehalt  $> 15\%$ , so zeigt sich eine Schmelzpunktsdepression. Bei allen anderen möglichen Kombinationen von Copolyamiden ist keinerlei gegenseitige Substitution im Kristallgitter möglich. Dies beweist, daß bei folgenden Abwandlungen keine Isomorphie möglich ist: Einführung einer Unsymmetrie: 6-2P4/6-3P3; 6-2P4/6-3PO2; 6-2P4/6-2 OPO2; Substitution einer Phenylengruppe durch 4 Methylen-Gruppen: 6-10/6-3P3; 6-10/6-2P4; 6-10/6-3PO2; 6-10/6-2 OPO2.

Die Röntgendiagramme bestätigen die Ergebnisse der Schmelzdiagramme. Sie zeigen ein einheitliches Gitter beim Copolyamid 6-3P3/6-3PO2, während bei den Kombinationen 6-3P3/6-2 OPO2 und 6-3PO2/6-2 OPO2 im Gebiet der maximalen Schmelzpunktsdepression eine Änderung des Kristallgitters eintritt, wobei jeweils das Gitter der symmetrischen Komponente (6-3P3 bzw. 6-2 OPO2) einen weit größeren Kombinationsbereich (70 %) überstreicht als das der unsymmetrischen (30 %).

L. BONDARCZUK, Lodz: *Beziehungen zwischen der Orientierung und der Farbstoffaufnahme von Steelfaser (Nylon 6)*.

Untersuchungen mit Nylon 6-Fasern von verschiedenem Orientierungsgrad zeigen, daß die Sorptionseigenschaften der Faser in Bezug auf den Farbstoff von der Orientierung abhängen. Die Orientierung der Fasern wurde nach der Kastschen Methode bestimmt und die Halbwinkelbreiten der Richtungsverteilungskurven graphisch berechnet. Zur Färbung wurden wäßrige Lösungen eines sauren Farbstoffs bei  $25$  und  $60^{\circ}\text{C}$  verwandt (5 g der Faser mit einem, in Bezug auf die Faser 1-proz. Bad,  $\text{pH} = 7$ ).

Es zeigt sich, insbes. bei  $25^{\circ}\text{C}$ , daß mit steigendem Orientierungswinkel, d. h. bei fallendem Verstreckungsgrad, die Farbstoffsorbtion stark ansteigt. Diese steigt um den Faktor 10 beim Übergang vom Orientierungswinkel  $6^{\circ}$  (Verstreckungsgrad 400 %) zu einem Orientierungswinkel  $65^{\circ}$  (Verstreckungsgrad 0 %).

Bei  $60^{\circ}\text{C}$  hat man einen analogen, doch weit weniger ausgeprägten Effekt. Bei dem obengenannten Beispiel steigt die Farbstoffsorbtion nur um das Doppelte.

K. EDELMANN, Teltow-Seehof: *Das Erkennen und Messen von Verzweigungen an Makromolekülen aus dem Fließverhalten der Lösungen.*

In „nicht-Newtonschen Flüssigkeiten“ (Lösungen kettenförmiger Makromoleküle) besteht eine funktionelle Abhängigkeit zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle. Das Auftragen von Fließkurven in einem Schubspannungs- und Geschwindigkeitsgefälle-Bereich von 4 bis 6 Zehnerpotenzen bei verschiedenen Konzentrationen erlaubt Rückschlüsse auf die Gestalt der Makromoleküle.

Trägt man die Fließkurven bei verschiedenen Konzentrationen in ein doppeltlogarithmisches Koordinatensystem auf, so findet man bei allen Kurven einen Wendepunkt. Die Verbindungslinien aller Wendepunkte liefert eine Gerade, deren Neigung bezüglich der Abszisse ein Maß für den Verzweigungsgrad der Makromoleküle zu sein scheint. Ist diese Neigung gleich Null, d. h. befinden sich die Wendepunkte aller Fließkurven bei dem gleichen Wert des Geschwindigkeitsgefälles, so liegen offensichtlich unverzweigte Makromoleküle vor. Dieser Fall ist z. B. bei Nitrocellulose und Kautschuk verwirklicht.

Bei einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polystyrol in Benzol-, Toluol- und Tetralin-Lösung findet man dagegen übereinstimmend einen Neigungswinkel von 48°, was anzeigt, daß diese Eigenschaft charakteristisch ist für das Makromolekül, und daß in diesem Polystyrol ein recht hoher Verzweigungsgrad vorliegt.

Besonders deutlich wird diese Abhängigkeit beim Polyacrylnitril demonstriert. Ein mit dem Redoxsystem  $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$ - $Fe^{II}$ -ammoniumsulfat als Katalysator und Thioglykolsäure-äthylester als Kettenregler hergestelltes Polyacrylnitril liefert, in Dimethylformamid gemessen, einen Neigungswinkel Null (keine Verzweigungen). Polymerisiert man den gleichen Ansatz ohne Kettenregler, so ist der Neigungswinkel 35°. Copolymerisiert man das Acrylnitril mit einer Verzweigungskomponente (N,N'-Methylenbis-acrylamid) im Molverhältnis 7000:1, so findet man einen Neigungswinkel von 40°; bei einem Molverhältnis von 3500:1, steigt der Winkel auf 45°. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der linearen und verzweigten Makromoleküle wird darin gesehen, daß sich bei den letzteren wegen der Möglichkeit des Verhakens, konzentrationsabhängige übermolekulare Einheiten während des Fließvorgangs ausbilden.

J. PARROD und A. KOHLER, Straßburg: *Untersuchungen über Einschußverbindungen von Makromolekülen.*

Vortr. verwandten als einschließende Komponente Harnstoff, Thioharnstoff und Wyoming-Bentonit. Von den untersuchten Polymeren bilden lediglich die Polyoxyäthylenglykole und der Polyvinylalkohol Einschußverbindungen, während Versuche mit Polystyrol, Polybutadien, Polyvinylacetat, Polyvinylbromid und Polyäthylen negativ verliefen.

Bei den Polyoxyäthylenglykolen nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, im Falle des Harnstoffs mit steigendem Molekulargewicht ab. Bei 72 h Verweilzeit erreicht man jedoch auch mit Polymeren mit  $M = 18000$  gleiche Absorption wie beim Dioxyäthylenglykol nach 24 h. Bei der Absorption auf Bentonit ist dagegen die maximal absorbierte Polyoxyäthylenglykol-Menge abhängig vom Molekulargewicht.

Die Bildung von Einschußverbindungen mit scharfem Schmelzpunkt, auch aus Schmelzen, läßt sich folgendermaßen nachweisen: Eine Schmelze von 70% und 30% Polyoxyäthylenglykol kristallisiert beim Abkühlen bei 132,5°C (Fp des reinen Harnstoffs). Erhitzt man nun langsam weiter, so steigt der Schmelzpunkt progressiv bis auf 139°C (Fp der Einschußverbindung), da sich das Polymere nach und nach in die Harnstoff-Kristalle einlagert. Die Elementaranalyse zeigt, daß der Polyoxyäthylenglykol-Gehalt 143 Kettenatomen (C oder O) des Polymeren pro 100 Harnstoff-Molekülen entspricht, was mit den Ergebnissen bei langkettigen Paraffinen ( $C_{28}H_{58}$ : 140 Kettenatome pro 100 Harnstoffstoff-Molekülen) übereinstimmt).

Das Polyoxyäthylenglykol wird von Benzol nicht aus den Einschußverbindungen extrahiert, was dagegen mit Dioxan möglich ist. Bei der Bildung der Einschußverbindung werden die hochmolekularen Polyoxyäthylenglykole bevorzugt absorbiert, was eine geringe Molekulargewichtsfractionierung mit sich bringt.

N. G. GAYLORD, TI-KANG KWEI und H. F. MARK, Brooklyn (USA): *Polymerisation von Butadien mit dem Katalysatorsystem  $Al(iso-butyl)_3-TiCl_4$ .*

Vortr. untersuchten die Polymerisations-Kinetik des Butadiens mit dem System  $Al(iso-butyl)_3-TiCl_4$  bei 3°C und 25°C.

Bei konstantem Druck hängt der Butadien-Verbrauch vom  $Al/Ti$ -Molverhältnis und von der Katalysatorkonzentration ab, wobei die erste Variable die Reaktionsgeschwindigkeit und die Struktur der Polymeren, die letztere Variable dagegen nur die

Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflusst. Man erhält kristalline Polymere mit > 96% 1,4-trans-Struktur bei  $Al/Ti < 1,0$  (bei 25°C), bei < 1,25 (bei 3°C). Bei höheren Verhältnissen entsteht vorwiegend 1,4-cis-Struktur. Geringe Mengen Äther vermindern die Stereospezifität.

Die kinetischen Messungen bei 25°C zeigten: bei  $Al/Ti = 1,0$  bis 1,6 ist der Butadien-Verbrauch erster Ordnung in Bezug auf den Butadien-Druck. Die Polymerisationsgeschwindigkeit entspricht:  $-dP/dT = k_1P = k'_1P(TiCl_4) = k'_1P(AlR_3)$ , wobei  $k'_1$  und  $k''_1$  fast linear mit  $Al/Ti$  zunehmen. Bei  $Al/Ti > 2,0$  ist der Butadien-Verbrauch proportional dem Quadrat des Butadien-Drucks. Für die Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich:  $-dP/dT = k_2P^2 = k'_2P^2(TiCl_4) = k''_2P^2(AlR_3)$ , wobei  $k_2$  und  $k'_2$  vom  $Al/Ti$ -Verhältnis abhängen und bei einem Wert von 2,7 bis 3,0 ihr Maximum erreichen. Bei  $Al/Ti = 1,8$  bis 1,9 hat man nicht einfach ein Übergangsgebiet, sondern man findet eine neue Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:  $-dP/dT = aP + bP^2$ . Bei  $Al/Ti < 1,0$  beschränkt sich das Aluminiumtrialkyl nicht nur auf die Reduktion des Titanetetrachlorids, sondern geht in den Katalysator direkt ein.

Für die Polymerisationsreaktion wird ein Zweistufen-Mechanismus vorgeschlagen, wobei in der ersten Stufe Addition des Monomeren an das aktive Zentrum und in der zweiten Addition des adsorbierten Monomeren an die wachsende Kette eintritt. Für die Reaktion 1. Ordnung ( $Al/Ti = 1,0$  bis 1,6) wird, unter Voraussetzung niedriger Monomerkonzentration, die kinetische Gleichung  $-dM/dT = k_1K_1[M][C]$  vorgeschlagen. ( $M$  = Monomeres,  $C$  = aktive Zentren,  $K_1$  = Konstante des Adsorptionsschrittes,  $k_1$  = Konstante des Wachstumsschrittes). Analog gilt für die Reaktion 2. Ordnung ( $Al/Ti > 2,0$ ):  $-dM/dT = k_2K_2[M]^2[C]$  (Ideal-Mechanismus) oder:  $-dM/dT = k_3K_3K_4[M]^2[C]$  (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Bei diesem letzteren Mechanismus wird, im Gegensatz zu den ersten beiden Gleichungen, Addition in drei Schritten vorgesehen.

R. H. BIDDULPH, P. H. PLESCH und P. P. RUTHERFORD, Keele (England): *Die Polymerisation von Isobutylen durch Titanetetrachlorid in Methylenchlorid.*

Die Frage, ob bei der kationischen Polymerisation von Vinyl-Verbindungen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren ein Kokatalysator zugegen sein muß oder nicht, scheint für den Fall des  $TiCl_4$  gelöst worden zu sein. Polymerisiert man hochgetrocknetes Isobutylen in Methylenchlorid mit  $TiCl_4$  und wachsenden Mengen an zugesetztem Wasser bei +4°, -35° und -60°C, so erhält man steigende Umsätze an Polyisobutylen. Trägt man diese Umsätze gegen die angewandte Wassermenge auf und extrapoliert man die Kurven gegen den theoretischen Umsatz Null, so findet man ein Konvergieren aller drei Kurven auf einen Punkt, der einer negativen Wasserkonzentration von  $0,1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l entspricht. Dies bedeutet, daß auch das hochgereinigte Isobutylen noch spurenweise Wasser enthält und daher eine Katalyse durch  $TiCl_4$  allein vortäuscht.

Es konnte gezeigt werden, daß sich das Wasser bei der Polymerisation verbraucht und daß diese bei Wassermangel abbricht. Setzt man einer so abgestoppten Polymerisation erneut Wasser zu, so setzt sie von neuem ein. Die Wassermenge  $(H_2O)_c$ , die gerade nötig ist, um einen 100-proz. Polymerisationsumsatz zu erzielen, hängt von der Temperatur und der Monomer-Konzentration ab. Da  $(H_2O)_c$  bei -80°C äußerst gering ist, ist verständlich, daß die Rolle des Wassers als Kokatalysator bei solch tiefer Temperatur bisher nur schwer erkennbar war.

Ein weiterer Beweis für die kokatalytische Wirkung des Wassers ist die Tatsache, daß die Anfangs-Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von der  $TiCl_4$ -Konzentration ist, solange  $(H_2O) < (H_2O)_c$ , während sie linear mit  $(TiCl_4)$  ansteigt, sobald  $(H_2O) > (H_2O)_c$ .

Das Methylenchlorid ist, im Gegensatz zum Wasser, kein Kokatalysator für das  $TiCl_4$ . Das Wasser ist nicht nur Kokatalysator, sondern auch Kettenüberträger. Da es bei der Polymerisation verbraucht wird, ist anzunehmen, daß es die Polymerenkette unter Carbinol-Bildung abbricht und das  $TiCl_4$  regeneriert.

W. R. LONGWORTH und P. H. PLESCH, Keele (England): *Die Polymerisation von Styrol durch Titanetetrachlorid in Methylenchlorid.*

Wie beim Isobutylen, untersuchten Vortr. (siehe vorstehende Arbeit) die Polymerisation von hochgetrocknetem Styrol in Gegenwart von  $TiCl_4$  und wachsenden Mengen an zugesetztem Wasser bei -30°, -60° und -90°C. Wieder wurde gezeigt, daß ein Kokatalysator (Wasser) unentbehrlich ist, doch mit dem Unterschied, daß beim Styrol das Wasser während der Polymerisation nicht verbraucht wird. Der Wassergehalt bestimmt jedoch die Polymerisationsgeschwindigkeit beim Styrol. Trägt man die, bei den drei Meßtemperaturen gefundenen Geschwindigkeitskon-

stanten in Abhängigkeit von der zugegebenen Wassermenge auf, so erhält man Kurven die, gegen die theoretische Geschwindigkeitskonstante Null extrapoliert, alle auf einen Punkt konvergieren, der einer negativen Wassermenge von  $0,5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l entspricht. Dieser Wert entspricht den in den Reagentien verbliebenen Spuren an Wasser, die eine katalytische Aktivität des reinen  $\text{TiCl}_4$  vortauschen können.

Ein weiterer Beweis für die Unentbehrlichkeit eines Kokatalysators wird dadurch erbracht, daß man Isobutylen in Methylenchlorid mit  $\text{TiCl}_4$  und Spuren Wasser anpolymerisiert. Die Reaktion kommt wegen Wassermangel bald zum Stillstand. Setzt man nun Styrol hinzu, tritt zunächst keine Polymerisation ein. Sobald man aber auch Wasser zusetzt, entsteht in stürmischer Reaktion ein Styrol-Isobutylen-Copolymerisat.

Die Geschwindigkeitskonstante dieser Styrol-Polymerisation hängt vom Verhältnis der Konzentration von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ab:  $Q_c = \frac{(\text{TiCl}_4)}{(\text{H}_2\text{O})} \cdot Q_c$  (bei  $-90^\circ\text{C}$ ) = 16; (bei  $-60^\circ\text{C}$ ) = 22; (bei  $-30^\circ\text{C}$ ) = 38. Oberhalb dieser  $Q_c$ -Werte ist die Geschwindigkeitskonstante abhängig von der Wasser-Konzentration, unterhalb ist sie abhängig von der Titan-Konzentration. Die Reaktion ist folglich bei relativ hoher Temperatur besonders empfindlich gegen Spuren von gelöstem Wasser.

E. B. LUDWIG, A. R. GANTMACHER und S. S. MEDVEDEV, Moskau: *Einige Eigenheiten der Kationenpolymerisation.*

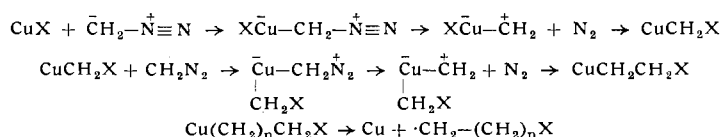
Vortr. fanden, daß kleine Zusätze von  $\alpha$ -Methylstyrol zu einem Polymerisationsansatz von Styrol und  $\text{SnCl}_4$  in Äthylechlorid ein starkes Anwachsen der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirkt. Sie schließen daraus, daß eine bevorzugte Komplexbildung des Katalysators mit dem aktiven Monomeren vorliegt. Es soll sich dabei um  $\pi$ -Komplexe des Friedel-Crafts-Katalysators mit der Vinyl-Doppelbindung des Monomeren handeln, die für die Auslösung der Polymerisation verantwortlich sind. In diesen katalytischen Komplexen sind, entsprechend der Koordinationszahl 6 des  $\text{Sn}^{IV}$ , zwei Monomer-Molekeln an das  $\text{SnCl}_4$  gebunden. Sind Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol gleichzeitig vorhanden, so wird bevorzugt je eine Molekel der beiden Monomeren in den gleichen Komplex eingebaut.  $\alpha$ -Methylstyrol besitzt zwar eine wesentlich größere Anlagerungstendenz als das Styrol infolge seiner größeren Elektronendichte, doch ist es zu sperrig, um die Anlagerung zweier Moleküle zu gestatten. Daß solche gemischten Doppelkomplexe besonders aktiv sind wird dadurch gezeigt, daß einem aus  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\text{SnCl}_4$  bestehenden Polymerisations-Ansatz nach Verstreichen der Induktionsperiode Styrol zugesetzt wird, worauf stürmische Polymerisation einsetzt. Fügt man den Copolymerisations-Ansätzen Wasser oder  $\text{HCl}$  zu, so wird der Beschleunigungseffekt infolge der konkurrierenden Komplexbildung des Katalysators mit diesen Molekülen herabgesetzt.

C. E. H. BAWN, A. LEDWITH und J. WHITTLESTON, Liverpool: *Mechanismus der Polymerisation aliphatischer Diazo-Verbindungen, katalysiert durch Kupfer und seine Salze.*

Vortr. untersuchten den Mechanismus der Polymerisation von Diazomethan zu Polymethylen<sup>2)</sup> und von Diazoäthan zu Polyäthyliden. Da sich die hierbei angewandten Kupfersalze während der Polymerisation dunkel färben, vermuten die Autoren, daß der eigentliche Katalysator aus reduzierten, kolloidalen Partikeln bestehe, was dem von Nasini<sup>3)</sup> für die Polymerisation von Diazoäthan zu hochkristallinem Polyäthyliden vorgeschlagenen Gold-Sol entsprechen würde.

Versetzt man eine filtrierte Lösung von 2,6-Dimethylbenzoesäurem Kupfer mit Diazomethan und filtriert das Gemisch nach kurzer Polymerisationszeit, so polymerisiert die Lösung nicht weiter. Fügt man aber zu dem auf dem Filter verbliebenen schwarzen Niederschlag frische Diazomethan-Lösung, so polymerisiert diese sofort.

Es wird ein Mechanismus über Kupfer-Alkyle vorgeschlagen:



Das entstandene Makroradikal dimerisiert sich oder es disproportioniert sich zu Olefin und gesättigtem Kohlenwasserstoff. Die Bildung des freien Radikals im Abbruchschritt läßt sich durch die Reaktion mit Diphenyl-pikryl-hydrazyl nachweisen. Zum Beweis des Reaktionsmechanismus wird Diazoäthan mit Kupfer-äthyl, das bei  $-80^\circ\text{C}$  aus Blei-tetraäthyl und Kupfernitrat gewonnen wurde, bei  $-80^\circ\text{C}$  umgesetzt, wobei in schneller Reaktion ein quantitativer Umsatz zu Polymethylen abläuft.

<sup>2)</sup> Vgl. H. Meerwein, *Angew. Chem.* 60, 78 [1948].

<sup>3)</sup> *Atti Accad. Sci. Torino* 90, 586 [1955].

L. TROSSARELLI, E. CAMPI und A. G. NASINI, Turin: *Polymere aus Diazoäthan.*

Die Polymerisation von Diazoäthan in ätherischer Lösung mittels dünner Metallfilme, die durch Verdampfen von Metallen im Vakuum hergestellt wurden, wurde untersucht. Dabei wurden Filme aus folgenden Metallen verwandt:

Mg, Al, Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd. Es wurden dabei vier Typen von Reaktionsprodukten beobachtet:

Zersetzung des Diazoäthans ohne Bildung von Polymeren: Zr, Rh, Pd, Ag.

Bildung ätherlöslicher amorpher Polymerer: Al, Ta, Cr, Mo, Pt, Cd.

Bildung von in kaltem Xylol löslichen, teilweise geordneten Polyäthylidenen (neben Polymeren vom Typ b): Mg, Ti, V, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Eine besonders hohe Ausbeute an Polymeren vom Typ c liefern dabei Ti, Cu und Zn.

Bildung von in siedendem Xylol löslichen, kristallinen Polyäthylidenen vom Schmelzpunkt  $190^\circ\text{C}$ : Au.

Es scheint, daß Metalle mit besonders ausgeprägtem d-Charakter (Rh, Pd) völlig inaktiv sind. Die Tatsache, daß in der IB-Gruppe Cu und Au aktiv sind, und Ag nicht, wird damit erklärt, daß der Übergang vom d-Niveau zum folgenden s-Niveau für die ersten beiden Metalle relativ klein ist (Cu = 3 eV, Au = 3,25 eV), während er bei Ag erheblich größer (4 eV) ist.

G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Zürich: *Die Beeinflussung des Polymerisationsablaufs durch Nebenreaktionen der Initiatorradikale.*

Das übliche Schema der Radikalpolymerisation reicht nicht aus, um das kinetische Reaktionsverhalten und vor allem die Tatsache, daß die Bruttogeschwindigkeit nicht genau proportional der Monomerenkonzentration ist, zu deuten. Zur Erklärung dieses Befundes wurden drei Theorien entwickelt: Der Einschluß von Radikalen (Käfig-Effekt), der Kettenabbruch durch Initiatorradikale und die Bildung relativ reaktionsträger Lösungsmittelradikale, die zum Kettenabbruch neigen. Es sollte am System Styrol-Benzol-Azodisobutyrodinitril ( $50^\circ\text{C}$ ) gezeigt werden, daß man unter Berücksichtigung dieser Einflüsse zu einem Reaktions-Schema gelangen kann, das im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen steht.

Zur Vereinfachung der Radikalbilanz wurden an Definitionen eingeführt: Bruchteil der Radikale, die starten = f, die abbrechen = g, die in Nebenreaktionen verloren gehen = h. Hieraus folgt:  $f \cdot 2k_z [I] = v_{st}$ ;  $g \cdot 2k_z [I] = v_{ab} + v_{ab'}$ ;  $h \cdot 2k_z [I] = v_K + v_{K'} + v_{K''}$ ;  $f + g + h = 1$ . Die Bruchteile f, g, h sollen aus experimentellen Daten berechnet werden. Die grundlegende Gleichung ist:

$$\frac{v_{Br} \cdot v}{[M]^2} = \frac{k_w^2}{k_{ab}} \left( 1 - \frac{g}{f} \right) \quad (1)$$

Die kinetische Kettenlänge wird aus dem experimentellen Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades  $P\eta$  bestimmt. Für das letztere gilt:  $[\eta] = 0,348 \cdot P\eta^{0,72} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Unter Vernachlässigung der Übertragungsreaktionen am Monomeren und Lösungsmittel gilt, daß der Gewichtsanteil der aus einer kinetischen Kette bestehenden Moleküle gleich  $g/f$  ist. Zur Bestimmung von  $k_w^2/k_{ab}$  wendet man Gl. (1) für den einfachen Fall der Substanzpolymerisation an, wobei man  $g/f$  durch experimentelle Größen ersetzt. Gemäß:

$$\frac{[M]^2}{v_{Br}} = \frac{k_{ab}}{k_w^2 \cdot 2,86} P\eta + \frac{1,4 \cdot k_{ab}}{k_w \cdot k_{st}} \quad (2)$$

erhält man, unter Verwendung der experimentellen Werte der Blockpolymerisation:  $k_w^2/k_{ab} = 3,95 \cdot 10^{-4}$ , woraus sich  $k_w = 2,05 \cdot 10^2$  und  $k_{ab} = 1,1 \cdot 10^8$  ergeben.

Die Bruchteile f, g, h sind gemäß:

$$f = \frac{v_{Br}^2 \cdot k_{ab}}{2 k_z [I] k_w^2 [M]^2 (1 - g/f)} \quad (3)$$

experimentell aus  $v_{Br}$  und  $P\eta$  ( $k_z = 2,0 \cdot 10^{-6}$ ) berechenbar. Die experimentellen Werte zeigen, daß h über das gesamte untersuchte Gebiet hinweg fast konstant bleibt, was sich mit der Theorie vom Käfig-Effekt deckt. g nimmt mit steigender Initiator- und Lösungsmittelkonzentration auf Kosten von f merklich zu. Bei  $[M] = 0,93 \text{ Mol/l}$  und  $[I] = 0,61 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$  beträgt g bereits 40 % von f.

Unter der Annahme, daß die Lösungsmittelradikale ( $\text{RS}^\cdot$ ) nur durch Kombination mit einer wachsenden Kette verbraucht werden, lassen sich aus der Bodenstein-Beziehung Gleichungen ableiten, gemäß denen bei graphischer Auftragung von  $P\eta$  gegen  $[M]^2/v_{Br}$  für jede Lösungsmittelkonzentration ( $[S]/[M] = \text{konst}$ ) eine Gerade zu erwarten ist. Hiernach müßte sowohl die Steigung als auch der negative Ordinatenabschnitt mit zunehmender Ver-

dünnung vermindert werden. Diese Annahme deckt sich mit den experimentellen Befunden. Aus einer solchen graphischen Darstellung lassen sich die Werte  $k_{ab}/k_{st} = 1,6 \cdot 10^7$  (bestimmend für den Abbruch durch Primärradikale) und  $k_s/k_{st} \approx 6 \cdot 10^{-2}$  (bestimmend für die Entstehung der abbrechenden Lösungsmittelradikale) ermitteln.

W. M. THOMAS, A. M. THOMAS und W. G. DEICHERT, Stamford (USA): *Mikroskopisches Studium der heterogenen Polymerisation.*

Wenn die Vinyl-Polymere während der Polymerisation aus dem Reaktionsmedium ausfallen, ist der Reaktionsmechanismus besonders komplex. Um etwas über den physikalischen Zustand solcher Teilchen aussagen zu können, wurden licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Polymerisation gemacht. Es wurden Acrylamid, Acrylonitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Monochlor-trifluor-äthylen bei 30 und 60 °C mit Azodisobutyro-dinitril als Initiator, bei maximal 20 % Umsatz in Block und Lösung polymerisiert.

Acrylamid: In Methanol- oder Aceton-Lösung erhält man stark gequollene Aggregate, bestehend aus zusammengelagerten kugelförmigen Teilchen. Verwendet man hochgetrocknete Lösungsmittel, so findet man isolierte Kugeln von etwa 200 Å Durchmesser.

Acrylonitril: Bei Blockpolymerisation findet man ein Gemenge von kleinen Scheiben und gut ausgebildeten Büscheln. Bei Erhöhung des Umsatzes entstehen keine neuen Teilchen, sondern die bereits vorhandenen wachsen gleichförmig weiter. Bei 60 °C und 3,6 % Umsatz (Azo-iso-butyronitril  $3 \cdot 10^{-3}$  molar) z. B., findet man  $3,6 \cdot 10^{11}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ . Die Büschel sind mechanisch recht stabil. In Benzol oder Butylchlorid schrumpfen sie, während sie in Aceton oder Acetonitril stark aufgelockert werden. Polymerisiert man in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln (Aceton, Benzol, Dimethylformamid), so erhält man grundsätzlich die gleichen Teilchentypen, doch kleiner und dafür zahlreicher. Auch Initiierung durch Röntgenstrahlen liefert gleiche Teilchen.

Vinylchlorid: Blockpolymerisation bei 60 °C (Azo-iso-butyronitril  $= 1 \cdot 10^{-3}$  molar) bei 1,8-proz. Umsatz liefert  $4 \cdot 10^{11}$  kugelförmige Teilchen pro  $\text{cm}^3$ . Bei höherem Umsatz (5 %) backen diese zu Aggregaten (mehrere  $\mu$ ) zusammen und es erscheinen Protuberanzen, so als ob sich die Polymeren an aktiven Stellen der Oberfläche bilden würden. Die kugelförmige Gestalt deutet auf eine Plastifizierung seitens des Monomeren hin. Vinylidenchlorid: Man erhält sowohl im Block als auch in Lösung kugelförmige Aggregate, die auf Solvation hindeuten.

Monochlor-trifluoräthylen: Man erhält film-artige Gebilde, die in 20-proz. Polymerisationslösung terrassenförmig aufeinander gelagerte kreisförmige Plättchen bilden, die ein typisches Zeichen für kristalline Struktur sind.

V. LANDLER und P. LEBEL, Paris: *Abwandlung von gesättigten Polyolefinen durch Ozon.*

Die Oxydation von Polyolefinen mit Ozon gelingt bereits bei Zimmertemperatur. Bei 3 atm Sauerstoff-Druck erhält man mit isotaktischem Polypropylen in 10 h lediglich einen Peroxyd-Gehalt von 0,068 %, wohingegen man bei der Ozonisierung in einem 20 g  $\text{O}_3/\text{m}^3$  enthaltenden Sauerstoff-Strom (1 atm) bereits nach 1 h einen Peroxyd-Gehalt von 0,4 % findet. Während die Reaktionsprodukte der Oxydation mit Sauerstoff leicht unter Abbau zerfallen, sind die primären Ozonide mit nicht allzu hohem Peroxyd-Gehalt bei Zimmertemperatur stabile, reversible Vernetzungsprodukte. Erhitzt man sie in Gegenwart von Sauerstoff oder Radikalfängern, so kommt es ebenfalls zum Abbau; in Abwesenheit von Sauerstoff tritt dagegen reversible Vernetzung ein.

Die Ozonisierung des Polyäthylens ( $d = 0,92$ ) führt zur Verminderung der Löslichkeit in heißem Xylol und Erhöhung der Zugfestigkeit, während Dichte und Kristallinitätsgrad konstant bleiben. Der Ozonisierungsgrad ist dabei praktisch proportional der Reaktionszeit. Einige Anhaltspunkte sprechen dafür, daß die Angriffspunkte der Ozonisierung sowohl beim Polypropylen als auch beim verzweigten Polyäthylen in den tert. Kohlenstoffatomen liegen. Die Peroxyd-Gruppen der ozonisierten Polyolefine lassen sich durch  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{KJ}$  quantitativ bestimmen. Die IR-Spektren zeigen eine Bandengruppe des  $\text{>C=O}$  bei  $5,55\text{--}5,80 \mu$ , während OH-Banden bei den ozonisierten Polymeren nicht zu finden sind, was die Hydroperoxyd-Bildung ausschließt.

Auf die ozonisierten Polyolefine lassen sich glatt Monomere, wie Acrylsäure oder Vinylacetat aufpropfen. Interessanterweise können ozonisierte Polyolefine mit Ruß verstreckt werden, wobei die mechanischen Eigenschaften verbessert werden (Zugfestigkeit steigt erheblich, Sprödigkeit nimmt ab), während bei dem mit  $\text{O}_2$  peroxydierten Polyäthylen die genannten mechanischen Eigenschaften abfallen.

ROLF C. SCHULZ und I. LÖFLUND, Mainz: *Reaktionen von Polyacroleinen mit anderen natürlichen oder synthetischen Polymeren.*

Außer in den bisher bekannten polymeranalogen Umsetzungen mit niedermolekularen Stoffen, können die reaktionsfähigen Gruppen eines Makromoleküls auch mit einem anderen Polymeren umgesetzt werden. Hierfür scheinen, durch Redoxpolymerisation hergestellte Polyacroleine in Form ihrer wasserlöslichen Schwefligsäure-Additions-Verbindung wegen der hohen Reaktionsfähigkeit der Aldehyd-Gruppen besonders geeignet. Die Reaktionen verlaufen meist schon bei Zimmertemperatur innerhalb kurzer Zeit und liefern völlig unlösliche, meist unquellbare Reaktionsprodukte.

Die Reaktionen können entweder in homogener Phase oder heterogen durch Einwirkung der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung auf die unlöslichen Reaktionspartner ausgeführt werden. Im letzteren Falle beschränkt sich die Reaktion auf die Oberfläche, die sofort unlöslich und infolgedessen für den weiteren Angriff undrehdinglich wird. Aber auch bei der Reaktion in homogener Phase tritt die Umsetzung aus sterischen Gründen nur partiell ein. Die verbliebenen Aldehyd-Gruppen lassen sich leicht durch bekannte Farbreaktionen (Fuchsin-schweflige Säure, Reaktion nach Angeli-Rimini) nachweisen. Durch solche Umsetzungen werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Polymeren oft verbessert.

Es lassen sich folgende makromolekulare Stoffe umsetzen: Polyvinylalkohol, Cellulose und Polykieselsäure (Hydroxyl-Gruppen); Polyäthylenimin und Polyvinylamin-hydrochlorid (Amino-Gruppen); Polyacrylsäurehydrazid (Hydrazid-Gruppen); Eiweißstoffe, wie Kollagen, Catgut, Gelatine, Casein, Serumalbumin, Katalase (Amino-, Hydroxyl- und Mercaptan-Gruppen).

A. V. TOPCHIEV, B. A. KRENTSEL und D. E. ILYNA, Moskau: *Abwandlung der Makromoleküle von Polyolefinen durch Chlorierung und Sulfochlorierung.*

Vortr. untersuchten die photochemische Chlorierung und Sulfochlorierung eines Stereoblock-Polypropylens, das mittels des Systems  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{--TiCl}_4$  hergestellt wurde und das 60 % isotaktische Struktur besitzt. Bei der Chlorierung in  $\text{CCl}_4$  bei Zimmertemperatur zeigt sich, daß man in Abhängigkeit von der durchgeleiteten Chlor-Menge, eine stete Zunahme des Chlor-Gehalts bekommt (Maximalwert nach Durchleiten von 33 g Chlor pro g Polypropylen = 62 %). Zwischen 25 ° und 70 °C ist die aufgenommene Chlor-Menge, bei konstantem Chlor-Durchsatz, praktisch unabhängig von der Temperatur. Erniedrigt man die Temperatur, so nimmt die Chlormenge erheblich ab (bei 0 °C um den Faktor fünf). Mit steigendem Chlor-Gehalt sinkt der isotaktische Anteil im Polymeren, wahrscheinlich infolge Waldenscher Umkehr an den tertiären Kohlenstoffatomen. Der Schmelzpunkt steigt bei Chlor-Gehalten  $> 20 \%$  stark an und erreicht bei 50 % 220 °C. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt ab.

Analoges gilt für die Sulfochlorierung mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  (Molverhältnis 3:1). Mit steigender Temperatur (0–30 °C) steigt zunächst der Chlor-Gehalt auf das Doppelte, bleibt dann konstant während der Schwefel-Gehalt langsam abfällt. So ist z. B. bei 25 °C das Molverhältnis absorbiertes Chlor/Schwefel gleich 12:1, bei 70 °C 30:1. Bei Erhöhung der Reaktionszeit steigt der Chlor-Gehalt stark, während der Schwefel-Gehalt nach 1 h einen konstanten Wert erreicht hat. Sulfochlorierte Polypropylene mit mehr als 2 % Schwefel sind instabil und bedürfen eines Stabilisators. Der Schwefel-Gehalt ist sehr wichtig für die Eigenschaften des Polymeren. Variiert man, bei konstantem Chlor-Gehalt (37 %), den Schwefel-Gehalt zwischen 0–6 %, so kommt man, von einem kristallinen, über ein bei 150–190 °C gummielastisches, zu einem völlig vernetztem, spröden Material.

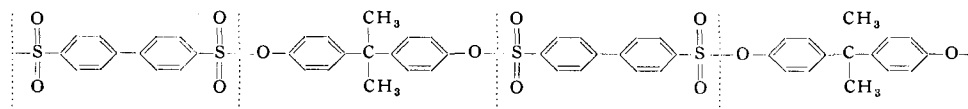
A. CONIX und U. LARIDON, Mortsel (Belgien): *Synthese und Eigenschaften aromatischer Polysulfonate.*

Eine neue Klasse von polymeren Estern wurde mit den aromatischen Polysulfonaten erschlossen. Die Darstellung gelingt quantitativ durch Reaktion zwischen stöchiometrischen Mengen an aromatischen Disulfochloriden und Diphenolaten bei Zimmertemperatur. Man löst das Disulfochlorid in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen und setzt es mit einer wässrigen Lösung des Diphenolats um. Um besonders hochmolekulare Polysulfonate zu erhalten, muß man von gut gereinigten Disulfochloriden ausgehen, das angewandte Lösungsmittel muß das entstehende Polysulfonat teilweise lösen oder quellen und außerdem ist ein Katalysator notwendig. Als Katalysatoren dienen quartäre Ammonium- oder Sulfonium-Verbindungen (0,1 Gew. %), die sich sowohl in Wasser als auch in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen lösen. Die Disulfochloride erhält man durch Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Chlorsulfonsäure.

Es wurden vier Serien von Polysulfonaten hergestellt, die sich in dem angewandten Disulfoclorid unterscheiden: 4,4'-Diphenyldisulfoclorid, 4,4'-Diphenyläther-disulfoclorid, 4,4'-Diphenylmethan-disulfoclorid und 2,4-Toluol-disulfoclorid.

Die Polysulfonate sind meist in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen oder in Tetrahydrofuran löslich. Zumindest ein Teil der Polysulfonate ist kristallin: z. B. das Polysulfonat aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und 4,4'-Diphenyl-disulfoclorid.

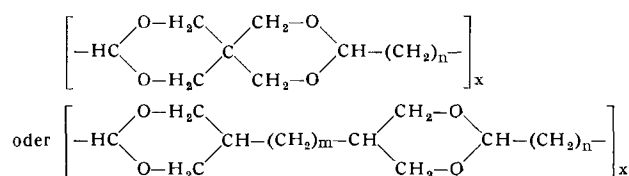
Beispiel eines aromatischen Polysulfonats (Fp 160–165 °C):



Die Kristallinität dieses Polyesters ist erst feststellbar, wenn er nach längerem Stehen aus Lösungen von 1,2-Dichlor-äthan als trocknes Pulver ausfällt. Die aromatischen Polysulfonate überstreichen mit ihren Erweichungspunkten ein weites Temperaturgebiet zwischen 100 ° und 200 °C, der Elastizitätsmodul liegt zwischen 240 und 320 kg/mm<sup>2</sup>.

A. SCHORS und O. E. van LOHUIZEN, Delft: *Lineare Polycycloacetale*.

Lineare Polycycloacetale werden durch Kondensation der Acetale aliphatischer  $\alpha,\omega$ -Dialdehyde  $((C_2H_5O)_2CH(CH_2)_nCH(OC_2H_5)_2)$  mit Tetrolen  $((HOCH_2)_mCH(CH_2)_mCH(CH_2OH)_2)$  dargestellt. (Hierbei ist  $n = 3-10$ ,  $m = 6$  oder 10, oder man benutzt Pentaerythrit). Die Polykondensate entsprechen den Formeln:



Die Polykondensation gelingt durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen der Ausgangsprodukte im CO<sub>2</sub>-Strom als heterogene Reaktion. Die Reaktion setzt bei Verwendung von Pentaerythrit bei 170 °C unter Freiwerden von Äthanol ein und wird bei 250 °C im Vakuum zu Ende gebracht. Bei anderen Tetrolen beginnt die Reaktion infolge der tieferen Schmelzpunkte bereits bei 140 °C. Die Polykondensation kann auch in zwei Stufen ausgeführt werden, wobei man evtl. in den beiden Stufen zwei Diacetale verwenden kann und so gemischte Polycycloacetale erhält. Die Reaktion ist auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie Chlorbenzol oder Xylol möglich.

Die linearen Polycycloacetale sind nur in siedenden Chlorkohlenwasserstoffen oder in Phenolen löslich. Sie besitzen film- und faserbildende Eigenschaften; Polycycloacetal aus Pentaerythrit und 1,1,8,8-Tetraäthoxy-oktan: Fp 190–210 °C, Elastizitätsmodul 90–130 kg/mm<sup>2</sup>, Umwandlungspunkt 2. Ordnung 53 °C, spezif. Gewicht 1,08–1,12, Wasserabsorption 1,2 %.

H. HOPFF und H. ZAHNER, Zürich: *Die Polymerisation von Styroloxyd und Styrolsulfid*.

Während die Radikalpolymerisation von Styroloxyd mit Peroxyden oder aliphatischen Azoverbindungen praktisch keine Polymeren liefert, bewirken Katalysatoren mit anionischem Mechanismus eine sehr langsame Polymerisation zu Polyäthern. Mit Alkalimetallen (Na, K) oder Natriumamid erhält man in 80–90 % Ausbeute feste Polymere mit Erweichungspunkten von 60–65 °C. Bei 20 °C ist die Reaktion sehr träge (120–500 Tage), während man bei 50 °C mit 6–50 Tagen auskommt. Die Molekulargewichte (nach Rast) liegen bei 1400–1900 (20 °C-Polymerisation) bzw. bei 1100–1800 (50 °C-Polymerisation). Bei Verwendung von N-äthylat oder Triäthylphosphin erhält man dünnflüssige Öle. Katalysatoren wie ZnCl<sub>2</sub>–Al(*i*-but)<sub>3</sub> oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AlCl polymerisieren praktisch nicht. Polymere Styroloxyde sind unlöslich in Wasser, quellbar in Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, löslich in Chlorkohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aceton. Sie tragen wahrscheinlich endständig Hydroxyl-Gruppen, wie sich durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff und durch Veresterung mit Säurechloriden zeigen läßt.

Styrolsulfid, das durch Umsetzung von Styroloxyd mit Kalium-rhodanid hergestellt wurde, verhält sich bei der Polymerisation in vieler Hinsicht verschieden vom Styroloxyd. Während das letztere mit anionischen Katalysatoren nur langsam, mit kationischen dagegen schnell polymerisiert, ist die Polymerisationsfreudigkeit des Styrolsulfids gegenüber kationischen Agentien viel ausgeprägter als die gegenüber anionischen. Mit BF<sub>3</sub>-Ätherat, AlCl<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ätherat bilden sich bei 20 °C feste Produkte mit

einem Molekulargewicht von etwa 1700. Andere kationisch wirkende sowie die obengenannten, anionisch wirkenden Katalysatoren liefern lediglich viskose Öle.

G. BUTENUTH und E. JENCKEL f. Aachen: *Mittleres Molekulargewicht von Polytetrafluoräthylen aus Jod-Absorptionsmessungen*.

Eine Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung scheint in der Jod-Absorption des Polytetrafluoräthylens zu liegen. Es zeigt sich, daß diese oberhalb 120 °C zu zeitkonstanten Jod-Grenzkonzentrationen führt. Die Absolutwerte hängen von der Dichte des Polymeren ab. Die absorbierte Jod-Menge

steigt linear mit dem spezifischen Volumen des Polymeren, d. h. sie ist umgekehrt proportional dem Kristallisationsgrad. Durch Extrapolieren der Kurve Jodabsorption/spezifisches Volumen auf  $xJ_2 = 0$  kommt man auf ein spezifisches Volumen von 0,436 cm<sup>3</sup>/g, was einem 100-proz. kristallinen Polymeren entsprechen würde. Das Jod wird also nur von den amorphen Anteilen des Polymeren absorbiert.

Da das Henrysche Gesetz in diesem Falle nur bei Jod-Drucken von > 30 Torr realisiert ist, muß noch ein zweiter Faktor existieren, der die Jod-Absorption bestimmt. Es zeigt sich, daß es sich dabei um das Molekulargewicht handelt, da eine Beziehung zwischen Jod-Absorption und Zahl der Kettenenden besteht. Jedes Kettenende absorbiert ein Jod-Molekül.

Unter der Voraussetzung, daß: 1. das absorbierte Jod nur in das amorphe Volumen eingeht; 2. die Lösung des Jods im Polymeren dem Henryschen Gesetz folgt; 3. das im amorphen Volumen gelöste Jod im Gleichgewicht mit einer Molekülverbindung an den Kettenenden steht; 4. die Zahl der Kettenenden zwei ist, läßt sich eine Beziehung ableiten, die eine Molekulargewichtsbestimmung gestattet. Als Mittelwert von Messungen bei 11 Temperaturen (120–170 °C), läßt sich so für ein handelsübliches „Teflon“ ein mittleres Molekulargewicht von 774000 ± 10 % ermitteln.

G. MEYERHOFF, Mainz: *Moleküldimensionen von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln auf Grund hydrodynamischer Messungen*.

Die Knäueldimensionen gelöster Polymerer sind bisher fast ausschließlich aus Lichtstreuungsmessungen erhalten worden. Aber auch hydrodynamische Messungen sollten geeignet sein und vor allem auch die Untersuchung niedriger, mit der Lichtstreuung nicht erfaßbarer Molekulargewichte erlauben. Mit Hilfe der drei Meßgrößen Molekulargewicht ( $M$ ), Viscositätszahl ( $[\eta]$ ) und Diffusionskonstante ( $D_0$ ) oder Sedimentationskonstante ( $S_0$ ) ist  $\psi(\sigma)$ , eine Funktion des Abschirmverhältnisses  $\sigma$ , und hieraus der Knäueldurchmesser  $R$  ( $d = 1,054 R$ ) zugänglich.  $\psi(\sigma)$  bzw.  $\Phi(\sigma)$  stehen nach Debye in folgender Beziehung zu  $D_0$ ,  $S_0$  und  $[\eta]$ :

$$D_0 = \frac{kT}{3\pi\eta d\psi(\sigma)}; S_0 = \frac{M}{3\pi dN_L\psi(\sigma)}; [\eta] = \frac{\pi N_L d^3}{6M} \Phi(\sigma)$$

Hierbei bedeuten:  $k$  = Boltzmann-Konstante;  $\eta$  = Viscosität des Lösungsmittels;  $v_s$  = partielles spezifisches Volumen;  $\rho$  = Dichte des Lösungsmittels;  $N_L$  = Loschmidtsche Zahl.

Um spezielle Einflüsse auszuschalten, werden die Sedimentationskonstante durch  $[S]$  und die Diffusionskonstante durch die Diffusionszahl  $[D]$  ersetzt:

$$[S] = \frac{S_0\eta}{1-v_s\rho}; [D] = D_0 \cdot \eta$$

Die Knäueldimensionen eines fraktionierten Polystyrols ( $M_w = 540000$ ) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln durch Ermitteln der drei genannten Werte bestimmt. Als Lösungsmittel dienten das  $\Theta$ -Lösungsmittel Cyclohexan, Methyläthylketon, Gemische MÄK-Toluol (3:1, 1:1, 1:3) Toluol und Chloroform. Die Lösungsmittel sind hierbei im Sinne steigender Güte angegeben. In der gleichen Reihenfolge werden die folgenden Meßwerte angegeben:

$$[\eta] = 54; 83; 105; 123; 138; 149; 173.$$

$$S_0 \cdot 10^{13} = 12,1; 18,4; 15,6; 12,9; 9,95; 8,75; -15,1.$$

$$[D] \cdot 10^9 = 1,44; 1,30; 1,23; 1,18; 1,11; 1,14; 1,05.$$

Hieraus ergeben sich nach Peterlin folgende Werte für den Knäuel-durchmesser:

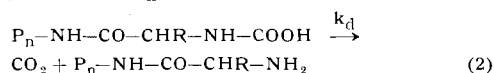
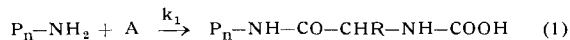
$$R(\text{Å}) = 530; 705; 780; 830; 850; 915; 945.$$

Beim Auftragen von  $R$  gegen  $[\eta]$  für  $\alpha$ -Werte der Viscositäts-Molekulargewichts-Beziehung zwischen 0,5 und 1,0, erhält man ein Bild, das dem gleicht, das man mit  $R$ -Werten aus Lichtstreuungsmessungen erhält. Auch bei Extrapolierung der Kurven auf den  $[\eta]$ -Grenzwert von 2,5 (kugelförmige Moleküle gemäß der Einsteinschen Gleichung), der mit  $\alpha = 0$  einem ideal schlechten

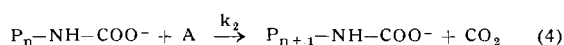
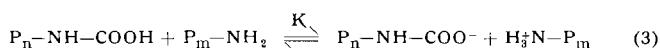
Lösungsmittel entspricht, bleibt der Charakter der Kurven erhalten. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten und theoretischen Erwartungen ist beim Polystyrol ausgezeichnet und weit aus besser als beim Polymethacrylat.

R. BUYLE und B. HARGITAY, Brüssel: *Der Polymerisationsmechanismus der Leuchschen Anhydride*.

Die durch Basen initiierte Polymerisation der Leuchschen Anhydride, die unter Decarboxylierung zu linearen Polypeptiden führt, wurde am  $\gamma$ -Benzyl-glutamat-N-carboxy-anhydrid in Dioxan- und Chloroform-Lösung untersucht. Die Kinetik der Reaktion zeigt, daß zwei Reaktionsschritte vorliegen: ein langsamer Primärschritt, gefolgt von einem schnellen Wachstumsschritt, der auf Grund von IR-Messungen mit dem Auftreten von  $\alpha$ -Wendeln zusammenfällt. Auf Grund von Messungen wird ein ionischer Mechanismus vorgeschlagen (Anhydrid = A):



oder in Anwesenheit eines Amins:



Von den beiden Wachstumsschritten (1) und (4) scheint der letztere schneller und folglich bevorzugt zu sein.

Damit ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit als Gleichung, die mit den experimentellen Werten im Einklang steht (5).

$$-\left(\frac{dA}{dt}\right)_{II} = k_2(P-NH-COO^-)(A) = k_2\left(\frac{k_1}{k_d}\right)^{1/2} K^{1/2} (I)_0 (A)^{3/2} \quad (5)$$

Die Stabilisierung der recht instabilen Form des ionisierten Carbamats (Gleichung 3) ist durch eine Resonanzstruktur in der hierfür gut geeigneten  $\alpha$ -Wendel möglich.

Ø. ELLEFSON, Oslo: *Eine neue kristalline Modifikation der Cellulose, aufgefunden in hydrolysierten Proben von Baumwolle und von Zellstoff*.

Eine neue Modifikation der Cellulose wird dadurch zugänglich, daß natürliches Material (Baumwolle, Zellstoff) 2 bis 4 h mit überkonzentrierter Salzsäure (etwa 40 Gew.%) bei 20 °C gequollen wird. Nach Verdünnen und Neutralisieren wird die Cellulose durch Erhitzen auf 95 °C in kristalliner Form ausgefällt. Im Röntgendiagramm erscheinen nach längerer Quellung, deren Dauer vom Typ der Probe und von der Salzsäurekonzentration abhängt, vier Maxima, die in der ursprünglichen Cellulose nicht vorhanden sind. Sie entsprechen Abständen von 6,31; 5,70; 5,13 und 3,99 Å.

Setzt man die Quellung allzulange fort (meist schon bei > 4 Stunden), so verschwinden diese Maxima, was auf einen selektiven Abbau dieser Modifikation hindeutet. Eine Anreicherung der neuen Cellulose-Modifikation bis zu 50 % ist durch Fraktionierung möglich, wobei die angereicherte Fraktion 20 Gew.% ausmacht.

Die Analyse zeigt, daß es sich um reine Cellulose handelt. Die auf Grund der vier Banden im Röntgendiagramm begonnene Strukturuntersuchung der neuen Cellulose-Modifikation deutet auf eine monokline Elementarzelle hin, die denjenigen der Cellulose I und II sehr ähnelt. [VB 278]

## Kolloid-Gesellschaft

22. und 23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen

Aus den Vorträgen:

J. S. GREGG, Exeter (England): *Die Herstellung hochdisperser fester Stoffe*.

Vortr. behandelte in Einzelheiten das Mahlen von Graphit. Die Teilchen werden dabei zuerst quer zu den Ebenen des Graphits zerspalten. Sobald sie aber annähernd gleiche Größen besitzen (um 400 Å), geht die Zerkleinerung in Richtung des Graphitgitters, bis etwa Teilchengrößen von 30 Å erreicht sind; das entspricht ungefähr 600 m<sup>2</sup> Oberfläche je Gramm. Zermahlt man Magnesiumhydroxyd, so werden die Kristall-Plättchen gleichfalls zerbrochen und gespalten, aber die erhaltenen Teilchen lagern sich rasch wieder zusammen und der Anstieg der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche wird schließlich gering. Abschließend wurde die Veränderung der spezifischen Oberfläche, des Poren-Volumens und die Porengrößenverteilung diskutiert, welche sich beim Erhitzen von Kiesel-Gel und Zinnoxid-Gel ergeben.

H. PFLEGER und H. KAUTSKY, Marburg/L.: *Kieselsäuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer<sup>1)</sup>*.

Fußend auf Arbeiten von H. Kautsky und Mitarbeitern<sup>2)</sup>, die die lepidoid Struktur der durch Ausfrieren aus dem Graham-Sol erhältlichen Kieselsäure H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nachgewiesen haben, wurde das Kieselsäuresol selbst viscosimetrisch und chemisch untersucht. Die Vermutung, daß das Sol aus starren, kompakten und voneinander unabhängigen Blättchen monomolekularer Dicke besteht, läßt sich mit den Experimenten nicht vereinbaren. Die starke Abhängigkeit der Viscosität von der Aufladung der Kieselsäurenetze sowie die Abnahme des Molgewichts bei pH 8 bis 9 (hierbei findet noch kein Abbau der Kieselsäurenetze statt) führen zu einer neuen Modellvorstellung, wonach die einzelnen Kieselsäure-Teilchen aus mehreren über Si—O—Si-Bindungen verketteten Kieselsäurenetzen monomolekularer Dicke bestehen. Diese Vorstellung wird durch weitere Viscositätsbestimmungen unter wechselnden Bedingungen in Verbindung mit Diffusions- und Sedimentationsmessungen sowie Untersuchungen der Austauschgeschwindigkeit H<sup>+</sup> gegen (CuOH)<sup>+</sup> an durch Ausfrieren aus verschiedenen Solen gewonnener Kieselsäure bestätigt. Durch die Beweglichkeit der die einzelnen Kolloidteilchen bildenden Kieselsäurenetze an den Si—O—Si-Knüpfpunkten ist eine weitgehende Formänderung möglich, die in ungeladenem Zustand der Kieselsäure zu einer Art Knäuelung

führt. Daneben kommt es wahrscheinlich zu einer weiteren die Viscosität beeinflussenden Formänderung der Kolloidteilchen durch Rollung der Netze, die durch eine starke Aufladung der Kieselsäureoberfläche verursacht wird. Bei fortschreitender Alterung der Sole findet neben der normalen intermolekularen Verknüpfung von Kieselsäurenetzen zu größeren Gebilden außerdem eine intramolekulare Verbindung zwischen den Rändern der die einzelnen Solteilchen bildenden Netze statt, wodurch eine Formänderung durch Entknäuelung in Abhängigkeit von der Aufladung stark behindert wird. Im feuchten Kieselsäure-Gel, das durch Alterung aus dem Graham-Sol entsteht, ist das beschriebene Modell ebenfalls verwirklicht, so daß die Übertragung obiger Modellvorstellung auch auf das entwässerte Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit erlaubt ist.

W. NOLL, K. DAMM und R. FAUSS, Leverkusen: *Neue Untersuchungen zur Bestimmung von OH- und H<sub>2</sub>O-Gehalten in Kieselsäure-Gelen*.

Adsorptiv gebundenes Wasser und Silanol-Gruppen in Kieselsäure-Gelen reagieren verschieden schnell mit Karl-Fischer-Reagenz. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich zur quantitativen Bestimmung von Wasser und OH-Gruppen auswerten; sie kommen besonders deutlich zur Geltung, wenn man nicht, wie üblich, mit einem Überschuß von Karl-Fischer-Reagenz titriert, sondern dafür sorgt, daß der Überschuß während der gesamten Titration sehr klein ist und nicht mehr als ca. 10–3 mg Jod/ml beträgt. Die Titration ist unter diesen Bedingungen nicht mehr visuell möglich; sie wurde nach der Dead-Stop-Methode und mit einer automatisch arbeitenden Titrationseinrichtung verfolgt. Man kann so den Wassergehalt der Kieselsäure-Gele mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  bestimmen. Die Gehalte an Silanol-Gruppen ergeben sich aus der Differenz des bei 1100 °C bestimmten Gesamtwassergehaltes und des nach Karl-Fischer bestimmten adsorbierten Wassers.

Mit Hilfe der Methode wurde der Wasser- und Silanol-Gehalt von Kieselsäure-Gelen im Normalzustand und nach einer Trocknung bei definierter Luftfeuchtigkeit bis zu 1100 °C bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die Austreibung des adsorbierten Wassers und die Kondensation der Silanol-Gruppen sich überschneiden und entgegen Literaturangaben nicht voneinander zu trennen sind. Nach der Trocknung wird die Rückaufnahme des Wassers durch Adsorption bzw. Rückbildung von Silanol-Gruppen bestimmt.

M. MÄRTENSSON und G. LINDSTRÖM, Stockholm: *Untersuchungen an Gasadsorption an gesinterten porösen Membranen, die für die Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Diffusionsverfahren anwendbar sind*.

Die untersuchten Membranen bestehen aus Aluminium. Das Metall wird durch Zerstäubung in einem elektrischen Lichtbogen pulverisiert, auf ein feinmaschiges Netz ausgefällt und schließlich

<sup>1)</sup> Für die Sedimentations- und Diffusionsmessungen in den Behringwerken Marburg, sowie im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt, danken wir Prof. Dr. H. E. Schultze und Prof. Dr. J. Stauff, sowie ihren Mitarbeitern herzlich. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> H. Kautsky u. R. Irnich, Z. anorg. allgem. Chem. 295, 193 [1958]; H. Kautsky u. H. Pfleger, ebenda 295, 206 [1958]; H. Kautsky u. H. Saukel, Z. Elektrochemie 63, 355 [1959].