

Einen Vergleich der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes gibt Tabelle 1:

Methode	$\frac{dU}{dt}$ [mV/sec]
Konventionelle Polarographie und Tastpolarographie	~ 2 bis 5
Rapid-Polarographie	~ 10 bis 30
Oszillographische Methode (Kathodenstrahl-Polarograph)	~ 250

Tabelle 1. Spannungssteigerung $\frac{dU}{dt}$ bei polarographischen Methoden

Durch die bei der oszillographischen Methode extrem erhöhte Geschwindigkeit ergeben sich nicht die gewohnten polarographischen Stufen, wie sie z. B. auch von der Rapid-Polarographie erhalten werden. Die oszillographische Methode liefert ein gipfelartiges Polarogramm, da wegen des schnellen Spannungsanstieges der an der Elektrodenoberfläche verbrauchte Depolarisator durch Diffusion nicht

schnell genug nachgeliefert wird. Die Art des Gipfels ist außerdem abhängig von der Reversibilität der zugrundeliegenden Reaktion. Die Rapid-Polarographie liefert neben dem Vorteil der normalen Stufenform ein geschriebenes Polarogramm in weniger als einer Minute, wogegen mit der heute bestehenden Instrumentation bei der oszillographischen Methode ein Bild auf dem Schirm der Kathodenstrahlröhre entsteht. Dieses kann punktweise abgelesen und übertragen werden; zur Registrierung muß eine photographische Aufnahme gemacht werden, was zeitraubend ist.

Der Vorteil der Rapid-Polarographie gegenüber der Tast-Polarographie besteht in der beträchtlichen Zeiterparnis, während beide Methoden in anderen Punkten gleichermaßen die konventionelle Polarographie überflügeln. Hier ist an die Unabhängigkeit des Grenzstromes vom Potential und die Verringerung der durch das Tropfen bedingten Oszillationen des Grenzstromes, welche eine stärkere apparative Dämpfung erspart, zu denken.

Eingegangen am 21. März 1960 [A 45]

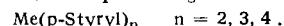
Zuschriften

Polymerisationsfähige Metallorgano-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. DREFAHL, Dr. G. PLÖTNER
und Dipl.-Chem. D. LORENZ

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Umsetzung der Grignard-Verbindung des p-Brom-styrols¹) in Tetrahydrofuran mit Metallhalogeniden (SnCl_4 , SiCl_4 , HgBr_2 , BF_3) sowie Ammoniumhexachloroplumbat gibt Verbindungen vom Typ



Die Quecksilber-Verbindung wurde in Übereinstimmung mit der Arbeit von M. M. Koton und T. M. Kiselewa²) rein erhalten. Die übrigen Verbindungen sind auf Grund ihrer erhöhten Polymerisationsfreudigkeit schwieriger einheitlich darzustellen. Die Bleiverbindung erhält man vorteilhaft von entspr. Verbindungen des

4-wertigen Bleis aus (z. B. auch Bleitetraacetat), da unter den Bedingungen der Disproportionierung von Blei(II)-Verbindungen verstärkt Polymerisation auftritt.

Die schwach gelbfarbigen Verbindungen sind in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform gut löslich und besitzen bemerkenswerte Fluoreszenz, die beim Übergang von Bor- zu den Schwermetall-Verbindungen abnimmt.

Die Verbindungen sind für sich und auch im Gemisch mit geeigneten Substanzen polymerisationsfähig und zeigen hierbei polymerisationsbeschleunigende und die auf Grund ihrer Struktur zu erwartenden, vernetzenden Eigenschaften.

Eingegangen am 23. Mai 1960 [Z 923]

¹⁾ M. J. Cazaës u. M. J. Trefduel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 247, 1874 [1958]. — ²⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1072 [1960].

Versammlungsberichte

GDCh-Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk

Vom 1. bis 4. Mai 1960 fand in Bad Nauheim eine gemeinsame Tagung mit dem Fachausschuß Physik der Hochpolymeren im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften statt.

Aus den Vorträgen:

/ F. LYNEN, München: Über den biologischen Weg zum Naturkautschuk.

Die Strukturaufklärung der Monoterpene und Polyterpene führt zu der Erkenntnis, daß Isopren eines der am weitesten verbreiteten Strukturelemente von Naturstoffen ist (Isopren-Regel, L. Ruzicka), und daß bei der Biosynthese aller Verbindungen, die wie Kautschuk, die Terpene, die Steroide oder die Carotinoide dieser Regel gehorchen, ein gemeinsamer Baustein beteiligt sein muß. Die Entdeckung von Essigsäure und Mevalonsäure (=3,5-Dihydroxy-3-methyl-valeriansäure) als Vorstufen des Kautschuks waren wichtige Marksteine bei der Suche nach diesem Baustein und führten schließlich zu seiner Identifizierung mit Δ^3 -Isopentenyl-pyrophosphorsäure¹). Diese Verbindung kann als ein verkapptes Isopren angesehen werden; formal würde es durch Addition von Pyrophosphorsäure an eine Doppelbindung des Isoprens entstehen.



Isopentenyl-pyrophosphorsäure wird unter der Wirkung spezifischer Enzyme aus Mevalonsäure und Adenosin-triphosphat (ATP) über 5-Phosphor-mevalonsäure und 5-Pyrophosphor-mevalonsäure gebildet, während Mevalonsäure durch enzymatische Reduktion aus β -Hydroxy- β -methyl-glutaryl-CoA entsteht, dem Kondensationsprodukt dreier Moleküle Acetyl-CoA. Unter Verwendung

¹⁾ F. Lynen, W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Mösllein, Angew. Chem. 77, 657 [1959].

synthetischer ^{14}C -Isopentenyl-pyrophosphorsäure wurde die Kautschukbildung studiert. Es wurde gefunden, daß frisch gezapfter Latex von *Hevea brasiliensis* die markierte Verbindung mit beachtlicher Geschwindigkeit in den Kautschuk inkorporiert. Das Syntheseprodukt erwies sich in der Ultrazentrifuge als hochmolekulare Verbindung und lieferte beim Ozonabbau radioaktive Lävulinsäure. Der Mechanismus der Polymerisation läßt sich auf die mehrfach wiederholte C-Alkylierung von Allyl-pyrophosphaten mit Isopentenyl-pyrophosphat zurückführen.

G. KRAUS und J. N. SHORT, Bartlesville (USA): Neuere Untersuchungen über cis-Polybutadiene.

Polybutadiene mit vorwiegend eis-Struktur können mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt werden. Mit Trialkylaluminium und Titantetrabojodid als Katalysator kann der cis-Gehalt der Polymerate in weitem Maße je nach den Polymerisationsbedingungen verändert werden. Mit steigendem cis-Gehalt steigt auch die Neigung der Polymeren zur Kristallisation. Die Polymere befolgen Florys theoretische Schmelzpunktgleichung für statistische Kopolymeren. Der Schmelzpunkt des reinen (100 %) cis-Polybutadien beträgt 1 °C und die Schmelzwärme pro monomere Einheit ist 17,4 cal/g. Auch sterisch heterogene Polymerate wurden hergestellt. Diese haben verhältnismäßig höhere Schmelzpunkte und kristallisieren schneller. Sie weisen eine größere Streuung des Molekulargewichtes auf und die Fraktionen geringeren Molekulargewichtes sind durch niedrigere Anteile der cis-Struktur gekennzeichnet. Cis-Polybutadiene kristallisieren schneller als Naturkautschuk bei niedriger Temperatur, aber die durch Dehnung ausgelöste Kristallisation bei Zimmertemperatur verläuft langsamer als mit Hevea. Dieses Verhalten scheint sich durch die relative Stellung der normalen Schmelzpunkte der Polymeren erklären zu lassen. In vernetzten cis-Polybutadienen hängen die phy-

sikalischen Eigenschaften hauptsächlich von der Gesamtkonzentration der *cis*-Einheiten, der sterischen Gleichförmigkeit, dem primären Molekulargewicht und der Vernetzungsdichte ab. Es wurde außerdem gefunden, daß Schwefel bei Vulkanisationstemperatur die Isomerisation einiger *cis*-Einheiten zu *trans*-Einheiten bewirkt. Obwohl diese Erscheinung unter praktischen Vulkanisationsbedingungen gering ist, muß sie bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate berücksichtigt werden. Es sind auch nicht-isomerisierende Vulkanisationsrezepte entwickelt worden, die zu Vulkanisaten mit erhöhter Neigung zur Dehnungskristallisation führen. *Cis*-Polybutadien mit etwa 95 % *cis*-Struktur und enger Molekulargewichtsverteilung, in welchem die Folge der *cis*-, *trans*- und Vinyl-Einheiten regellos ist, zeigt ausgezeichnete Elastizität, niedrige Hysterese und hohen Widerstand gegen Abriss in Reifen. Die Verarbeitung von *cis*-Polybutadien läßt sich durch Verschnitt mit Naturkautschuk stark verbessern. Mischungen von *cis*-Polybutadien und Naturkautschuk im Verhältnis 50:50 sind mit der üblichen Ausrüstung glatt zu verarbeiten. Lastwagenreifen aus solchen Mischungen zeigten höhere Abnutzungsbeständigkeit und niedrigere Lauftemperaturen als Reifen aus purem Naturkautschuk.

C. F. GIBBS, H. TUCKER, S. E. HORNE und J. H. MACEY, Cleveland, Ohio (USA): *Die Auswirkung von Gel und Struktur auf die Eigenschaften von *cis*-1,4-Polyisoprenen.*

Die Polymerisation von Isopren durch Ziegler-Katalysatoren führt normalerweise zur 1,4-Addition des Monomeren bis zu etwa 96 %, wobei die verbleibenden 4 % in 3,4-Addition vorliegen. Die Stereo-Struktur des Polymeren variiert je nach Zusammensetzung des Katalysators zwischen ganz *cis*- und einem hohen Prozentsatz von *trans*-Figuration. Das Molekulargewicht sinkt mit steigender Polymerisations-Temperatur, ist aber verhältnismäßig unabhängig vom Umsatz. Im Laufe der Polymerisation kann eine Sekundär-Reaktion eintreten, die zur Gel-Bildung im Polymeren führt. Die Menge und die Dichte des Gels verringern sich etwas mit der Polymerisations-Temperatur, sind aber vom Umsatz oder der Katalysator-Konzentration unabhängig. Die Natur des Lösungsmittels ist ein kritischer Faktor, es entsteht wenig oder gar kein Gel, wenn die Polymerisation in Benzol durchgeführt wird. In aliphatischen Lösungsmitteln, wie Heptan, beträgt der Gel-Gehalt des Polymeren normalerweise 20–40 %, und das Gel hat eine ziemlich lockere Struktur. Bildung und Dichte des Gels werden durch H_2O , O_2 , Verbindungen mit aktivem Wasserstoff und Lewis-Säuren gefördert. Es wird vermutet, daß die Gel-Bildung das Ergebnis einer Sekundär-Reaktion der freien Isopropenyl-Gruppen ist, die durch 3,4-Addition entstanden sind. Schwach vernetztes Gel trägt zur Gesamtviscosität bei, und dies ist vorteilhaft für die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Gemische. Hoch vernetzte Gele ergeben andererseits Vulkanisate mit niedriger Reißfestigkeit, hohem Elastizitätsmodul und geringer Dehnung. Menge und Art des Gels, das man in Ziegler-*cis*-1,4-Polyisoprenen findet, gilt für die allgemeine Brauchbarkeit des Kautschuks nicht als nachteilig. Während der normale Betrag der 3,4-Addition bei der Ziegler-Katalyse um etwa 4 % liegt, kann er etwas erhöht werden, wenn man die Zusammensetzung des Katalysator-Systems ändert. Etwa 10 % 3,4-Struktur findet man in Polyisoprenen, das mit Lithium oder Alkyllithium hergestellt wurde. Bei 10 % 3,4-Struktur neigt das rohe Polymere nicht mehr zur Kristallisation und ist schwieriger zu verarbeiten. Außerdem fällt die Reißfestigkeit der Vulkanisate bei 100 °C ziemlich scharf ab. Noch stärker heterogene Produkte zeigen eine Verschlechterung praktisch aller Eigenschaften des Vulkanisats.

G. BIER, Frankfurt/M.-Höchst: *Hochmolekulare Olefin-Mischpolymerate.*

Ziegler-Mischkatalysatoren, die Propylen gut polymerisieren, erlauben in der Regel auch die Mischpolymerisation von Äthylen (C_2) mit Propylen (C_3) in einem breiten Bereich. Äthylen ist generell reaktionsfähiger als Propylen. Bei Verwendung von stereospezifischen Katalysatoren sind äthylenreiche und propylenreiche (über 90 %) Mischpolymerate hochkristallin und bei Zimmertemperatur in organischen Dispergiermitteln unlöslich. Bei mittlerer Polymerisatzusammensetzung erhält man lösliche Anteile. Das Maximum der Löslichkeit liegt etwa bei einer Zusammensetzung des Polymerates aus 30 Mol-% C_2 und 70 Mol-% C_3 . Der statistische Einbau von Äthylen in die Polypropylen-Kette erniedrigt die Kristallinität, Dichte, Härte und erhöht die Zähigkeit. Ähnliche Verhältnisse liegen vor bei geringem Einbau von Äthylen in die Polypropylen-Kette. Mit speziellen Katalysatoren — meist Vanadium/Aluminium-Mischkatalysatoren — kann man in den mittleren Bereichen der Olefin-Zusammensetzung vollkommen amorphe, lineare Mischpolymerate herstellen. Die kohlenwasserstoff-löslichen Vanadium-Verbindungen werden durch Al-organische Verbindungen reduziert. Mit dem Verlauf der Reduktion —

besonders bei V-Wertigkeiten unter 3 — geht die Fähigkeit, die Mischpolymerisation zu aktivieren, zurück. Mischkatalysatoren mit langsamem Verlust der Katalysatoraktivität, d. h. mit hoher Halbwertszeit, z. B. $VOCl_3 + AlCl_2$, ergeben einheitlichere Mischpolymerate als solche mit schnellem Verlust der Aktivität, d. h. niedriger Halbwertszeit, z. B. $VOCl_3 + AlR_3$. Einheitlichere Mischpolymerate ergeben bei der Vulkanisation bessere Produkte als uneinheitliche. Vulkanisiert wird peroxydisch unter Zusatz von Vinylverbindungen oder Schwefel. Die Vulkanisate zeigen bei der üblichen gummitechnischen Laborprüfung Werte, die im Bereich der bekannten Gummisorten liegen. Ziegler-Mischkatalysatoren konstanter Aktivität und langer Wachstumsdauer der Makromoleküle ermöglichen in guten Ausbeuten, bezogen auf Katalysator, Reaktionsvolumen und Zeit, die Herstellung von Periodenmischpolymeraten (blockcopolymers). Diese haben andere Eigenschaften als Mischungen von Homopolymeraten bzw. statistische Mischpolymerate und erschließen neue Anwendungsmöglichkeiten.

M. WICK, Burghausen/Obb.: *Bor-haltige Siloxan-Elastomere.*

Borhaltige Diorgano-polysiloxane sind als hüpfende Silicon-Kitte (*bouncing putty*) bekannt. Es sind Materialien, die gleichzeitig die Eigenschaften einer viscoelen Flüssigkeit und eines hochelastischen Körpers aufweisen. Sie sind hydrolysenempfindlich, da die Si—O—B-Bindung gespalten wird, und lassen sich nicht zu elastomeren Körpern vernetzen. Sie enthalten mehr als ein Boratom auf 100 Silicium-Atome. Stellt man jedoch Diorgano-polysiloxane mit Molekulargewichten über 70 000 dar, die auf 100 Silicium-Atome weniger als ein Boratom aufweisen, so erhält man zu Elastomeren vernetzbare Polymere, welche die Eigenschaften des hüpfenden Silicon-Kittes nicht mehr zeigen. Die Darstellung gelingt durch Kondensation von Diorgano-polysiloxanen niedrigen Molekulargewichts mit Borsäure. Die Produkte sind vollkommen klebsfrei, unter allen Bedingungen hochelastisch und verkleben bei Berührung unter Druck schon bei Raumtemperatur mit sich selbst und verschweißen nach längerer Lagerung homogen. Diese Eigenschaften verlieren sich wieder, wenn weniger als ein Bor-Atom auf 500 Silicium-Atome vorliegt. Für die Verschweißungsreaktion wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: In der ersten Stufe werden Si—O—B-Bindungen unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit gespalten. In der zweiten Stufe kondensieren die entstandenen Silanol-Gruppen unter dem Einfluß der in der Mischung enthaltenen, katalytisch wirkenden Metallsalz- bzw. Salzsäurespuren. Da die Verklebungen wasserfest und elektrisch „dicht“ sind, ergeben sich speziell in der Elektrotechnik zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für diese neuen Elastomeren.

R. PARISER, Wilmington, Del. (USA): *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Elastomerenvernetzung (Neoprene und Viton A).*

Eine neue Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von vulkanisierten Elastomeren beruht auf einem genauen aber einfachen Meßverfahren des Gleichgewichtsdruckmoduls von in Lösungsmitteln gequollenen Proben. Mit der statistischen Theorie der Kautschukelastizität kann dann der Vernetzungsgrad berechnet werden. Sowohl die Theorie als auch die Versuchsmethode werden durch Studien an einem Modellelastomeren bestätigt. Das Modell war ein Polyurethanskautschuk, der Hydroxylgruppen entlang der Polymerkette trägt und mit Diisocyanaten vulkanisierbar ist. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung ergab sich zwischen gemessenen Vernetzungsgraden und den aus der angenommenen Vulkanisationsreaktion abgeleiteten Werten. Es war keine Korrektion für Kettenverknäuelung notwendig.

Die Vernetzungswerte für Neoprene Type W wurden an vulkanisierten Proben bestimmt, die mit 2-Mercaptoimidazolin (NA 22) vernetzt waren, wobei die Vulkanisationszeit und die NA-22-Konzentration variiert wurden. Die Ergebnisse verleihen der Auffassung, daß beim Vernetzungsvorgang zwei aktive Chloratome mit einem Molekül NA 22 reagieren, um eine Querbindung zu bewerkstelligen, eine starke Stütze. Die NA-22-Vernetzung unterscheidet sich grundsätzlich von anderen Vulkanisationsprozessen, indem sich der maximale Vernetzungsgrad mit zunehmender NA-22-Konzentration nicht ändert. Versuche, in denen Neoprene Type W mit 3-MeV- β -Strahlung vernetzt wurde, ergaben ein geradliniges Verhältnis zwischen Vernetzungsgrad und Strahlungsdosis. Um eine Querbindung zu erzeugen, werden 34 eV benötigt, oder $G = 2,9$. Quellungsgrade verschiedener Neoprenproben waren in guter Übereinstimmung mit Werten, die aus der Flory-Rehnerschen Gleichung hervorgehen, falls der Wechselwirkungskoeffizient μ für Benzol gleich $0,43 \pm 0,01$ (25 °C) und für Tetrachlorkohlenstoff gleich $0,44 \pm 0,01$ (23 °C) gesetzt wird.

Viton A Fluorcarbon Elastomer, ein Mischpolymerat aus Hexafluorpropylen und 1,1-Difluoräthylen, wird gewöhnlich nach einem Zweistufenverfahren vulkanisiert: Zuerst wird die Masse in einer heißen Druckpresse behandelt und danach einer längeren

Nachvulkanisation im offenen Hochtemperaturkasten unterworfen. Die Vernetzung des Viton A ist dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Vernetzungstellen durch Fluorwasserstoff-Vergiftung aus der Polymerkette entstehen und mit dem Vernetzungsmittel, z. B. Diammonium-hexamethylenedicarbamat, reagieren.

E R W I N M Ü L L E R, Leverkusen: *Aufbaumöglichkeiten und Eigenschaften vernetzter Kunststoffe mit hoher Härte und hoher Elastizität (Hartvulkollan).*

Durch Umsetzung von höhermolekularen, linearen Hydroxy-Verbindungen mit einem großen Überschuss an Diisocyanaten und Kettenverlängerern wie Glykolen werden nach dem von O. Bayer und Mitarbeitern gefundenen Aufbauprinzip vernetzte Kunststoffe mit hoher Härte und hoher Elastizität erhalten²⁾. Es entstehen Polyurethan-Ketten, die auf die Ketten der höhermolekularen Hydroxy-Verbindungen aufgeprägt sind. Das vernetzte Makromolekül enthält damit zwei verschiedene Segmente, die weitgehend seine Eigenschaften bestimmen: Während die beweglichen, wenig polaren oder unpolaren Ketten der höhermolekularen Hydroxy-Verbindung dem Makromolekül Elastizität verleihen und seine Einfriertemperatur und Hydrolysebeständigkeit beeinflussen, sind die polaren Polyurethan-Ketten ausschlaggebend für die Härte und den Modul. Durch das Zusammensetzen beider Segmente entstehen Kunststoffe mit hoher Härte und hoher Elastizität. Voraussetzung ist, daß das aus Diisocyanat und Kettenverlängerer entstehende Polyurethan in der höhermolekularen Hydroxy-Verbindung schwer bzw. unlöslich ist. Als höhermolekulare Hydroxy-Verbindungen wurden Polyester, Polyäther, Polythioäther und Polyacetal verwendet.

J. F. M. O T H, Brüssel: *Thermodynamik der Schrumpfung des Kollagens als Modellfall.*

Vortr. untersuchte die Schrumpfung orientierter Fasern unter Wärmeinwirkung. Sie verkürzen sich bei der Schrumpfungstemperatur bis auf 10 % der ursprünglichen Länge und verlieren dabei ihre mechanische Festigkeit. Führt man jedoch vorher zwischenmolekulare Vernetzungen ein, so sind die geschrumpften Fasern elastisch. Die Schrumpfung orientierter Kollagenfasern ist annähernd reversibel. Bei Erwärmung einer gegebenen Kollagenfaser in Anwesenheit von Wasser erfolgt die Schrumpfung unter Quellung amorpher Zonen. Oberhalb der Schrumpfungstemperatur koexistieren kristalline und amorphe Phasen in thermodynamischem Gleichgewicht. Man kann also hier die Schrumpfung als einen Schmelzvorgang auffassen. Der Gleichgewichtszug ist eine Funktion der Temperatur und unabhängig vom Verhältnis beider Phasen. Die Änderung der Enthalpie und Entropie der Faser während der Schrumpfung läßt sich thermodynamisch berechnen. Der Schrumpfungsgrad der Fasern ist von der Zahl der Vernetzungen abhängig (Gerbung). Vortr. schließt, daß die Kollagenmoleküle linear sind und sich im amorphen Zustand statistisch knäulen. Auf das amorphe Netzwerk der vernetzten, geschrumpften Fasern lassen sich Elastizitäts- und Quellungstheorie anwenden.

G. R E H A G E, Aachen: *Gleichgewichts- und Transporteigenschaften von Gelen und konzentrierten hochmolekularen Lösungen.*

Nach osmotischen Messungen an konzentrierten Lösungen von Polystyrol ($M_n = 220000$) in Toluol³⁾ wurde der Diffusionskoeffizient desselben Systems zwischen 30 und 50 °C bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% Polystyrol gemessen. In diesem Bereich nimmt der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration des Polymeren zu. Mit Hilfe der osmotischen Messungen ließ sich der Diffusionskoeffizient in einen hydrodynamischen und einen thermodynamischen Faktor zerlegen und der Konzentrationsverlauf des Reibungskoeffizienten, der Beweglichkeit und des Sedimentationskoeffizienten ermitteln. Die Aktivierungsenergien der Diffusion stimmen mit den aus Viscositätsmessungen gewonnenen Werten überein. Von hauptvalenzvernetzten Polystyrolen wurde das Quellungsgleichgewicht in guten, indifferenten und schlechten Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Vernetzungsgrad bestimmt. Die thermodynamische Auswertung ergab, daß die Quellungswärmen in guten Lösungsmitteln klein und exotherm, in schlechten Lösungsmitteln dagegen groß und endotherm sind. Das System Polystyrol-Äthylbenzol ist nahezu athermisch. Die Quellungswärme ist umso positiver, je größer der Wechselwirkungsparameter χ der Floryschen Beziehung, d. h. je schlechter das Lösungsmittel ist. Bei einigen Lösungsmitteln wurde bei 30 °C die Diffusion in das vernetzte Polystyrol verfolgt. In allen Fällen wächst der Diffusionskoeffizient, vom reinen glasigen Polymerat ausgehend, sehr stark mit zunehmender Konzentration des Lösungsmittels, durchläuft ein Maximum und fällt bei Annäherung an die Sättigungskonzentration wieder ab. Aus dem Konzentrations-

verlauf des Diffusionskoeffizienten wurde für jedes System die Quellungsgeschwindigkeit ermittelt. Die Quellungsgeschwindigkeitskonstante ist umso größer, je besser das Lösungsmittel, d. h. je kleiner der χ -Parameter ist.

D. H E I N Z E, Ludwigshafen/Rh.: *Erzeugung und Beeinflussung der Gummielastizität von Hochpolymeren durch Bestrahlung.*

Es ist bekannt, daß die Vulkanisation von Naturkautschuk mit Schwefel eine starke Verschiebung der Einfriertemperatur mit sich bringt, die z. B. bei einem Schwefelgehalt von 20 % etwa 70 °C beträgt. Eine Verschiebung wird bei Naturkautschuk, der durch Strahlung oder mit Dicumylperoxyd vernetzt wurde, bei gleicher Höhe des Schubmoduls im gummielastischen Bereich nicht beobachtet. Erst bei sehr viel höherer Vernetzungsdichte ergibt sich auch bei der Strahlungsvernetzung eine Verschiebung der Einfriertemperatur infolge zunehmender Bewegungshinderung der Molekülketten. Dieser Effekt wurde schon früher an divinyl-benzol-vernetztem Polystyrol beobachtet. Es ließ sich nachweisen, daß sich strahlungsvernetztes Polystyrol ebenso verhält. — Die starke Verschiebung der Einfriertemperatur beim schwefel-vulkanisierten Kautschuk wird dem Einfluß intramolekularer Ringe zugeschrieben, die sich während der Vulkanisation zusätzlich zu intermolekularen Vernetzungen bilden. Eine Abschätzung an Hand des Einflusses des Benzolringes auf die Einfriertemperatur von Polyisobutylene bei der Mischpolymerisation Isobutylen/Styrol sowie an Hand der Verschiebung der Einfriertemperatur beim Übergang vom Polyvinylmethyläther zum Polyvinylformal zeigt, daß intramolekulare Ringe bei genügender Konzentration die starke Verschiebung der Einfriertemperatur verursachen können. — Bei Polyisobutylene überwiegt der Abbau. Der beobachtete Schubmodulverlauf läßt sich als Kompensation der Kettenverschlingungen durch Hauptkettenbrüche interpretieren.

H. J. C A N T O W, Marl: *Zur Molekularstruktur von Polybutadienen.*

Vortr. untersuchte den molekularen Aufbau von Polybutadienen über den gesamten Bereich von cis-1,4 und trans-1,4. Dilatometrische Messungen zeigen, daß im Bereich zwischen den konfigurativ reinen Polybutadienen der Schmelzpunkt entsprechend der Floryschen Theorie stark absinkt. Die Einfriertemperatur E_T steigt von cis-1,4 zu trans-1,4 annähernd monoton. Bei statistisch sterischer „Copolymerisation“ verschwindet die den statistisch reinen Polymeren eigene Kristallinität sehr schnell. Es konnte u.a. ein amorphes Polybutadien mit 80 % trans-1,4-Anteilen nachgewiesen werden, das gute kautschukelastische Eigenschaften zeigte.

Durch fraktionierte Lösung (Auftragen des Polymeren auf VA-Drahtnetze) konnten Polybutadiene hinsichtlich Molekulargewicht und sterischer Zusammensetzung unterteilt werden. Zwischen den Extremen des sterisch einheitlichen Mischpolymerisates und des sterischen Polyblends wurden Übergänge gefunden. Die technologische Brauchbarkeit des Polymerisates ist gewöhnlich in stärkerem Maße durch die sterische Einheitlichkeit als durch die sterische Bruttozusammensetzung bedingt.

E. W. F I S C H E R und **G. F. S C H M I D T**, Mainz: *Die Mikrostruktur kristalliner Hochpolymerer.*

Die Untersuchung der Mikrostruktur durch Röntgenkleinwinkelstreuung, Elektronen-Mikroskopie und -Beugung liefert Aussagen über Form, Anordnung und Aufbau der Kristallite. Es wird gezeigt, daß die vor einigen Jahren erstmals beim Polyäthylen nachgewiesene Faltung der Kettenmoleküle in den aus verdünnter Lösung kristallisierten Lamellen auch bei anderen Polymeren beobachtet werden kann. Der Nachweis der Kettenfaltung gelang bei einigen Substanzen an genügend großen Einkristallen und bei Polyamiden nach Orientierung der Kristallite durch Epitaxie. Die Untersuchung der Mikrostruktur von Polymeren, die aus der Schmelze oder aus dem Glaszustand kristallisierten, zeigt, daß wahrscheinlich auch hier die Ketten an den Grenzflächen der Kristallite gefaltet sind.

D I E T R I C H B R A U N, Mainz: *Chemische Umsetzungen am Polystyrol.*

Polystyrol ist ein recht reaktionsträges Polymeres; es gelingt jedoch eine Reihe von Umsetzungen am Benzolkern: Sulfurierung, Nitrierung, Halogenierungen, Friedel-Crafts-Reaktionen, Chlormethylierung. Mit den Umsetzungsprodukten können weitere Reaktionen ausgeführt werden. Solche Polystyrol-Derivate haben teilweise auch praktisches Interesse gefunden, besonders als Ionenaustauscher. In neuerer Zeit sind auch metallorganische Derivate des Polystyrols bekannt geworden. Durch Jodierung von Polystyrol und Austausch von Jod gegen Lithium erhält man Poly-p-lithiumstyrol, das als makromolekulare metallorganische Verbindungen sehr reaktionsfähig ist und zu Derivaten des Polystyrols umgesetzt werden kann.

²⁾ O. Bayer, Angew. Chem. 59, 257 [1947].

³⁾ G. Rehage u. H. Meys, J. polymer. Sci. 30, 271 [1958].

G. PIEKARSKI, Burghausen/Obb.: Niederdruckpolymerisate mit gebundenem Silicium.

Mit Katalysatoren aus polymeren Silicium-Verbindungen und verschiedenen Metall-Verbindungen, besonders Halogeniden, Halogenalkoxyden und Alkoxyden, lassen sich ungesättigte Verbindungen bei normalen bis 10-äti-Drücken polymerisieren und mischpolymerisieren. Als Katalysator-Komponenten werden vornehmlich Methylwasserstoffpolysiloxan und Titanetetrachlorid verwendet, als ungesättigte Verbindung ist u.a. Äthylen geeignet. Da einerseits Alkylierungen am Titan, andererseits definierte Wachstumsreaktionen am Silicium ausgeschlossen werden müssen, wird angenommen, daß eine Si-Ti-Verknüpfung (über electron deficient bonds oder durch aktive Ionen unter Aufweitung der Si-Schale) für die Katalysator-Struktur und die Start- bzw. Wachstumsreaktion verantwortlich gemacht werden muß. Durch IR-Spektren und Umfäßversuche mit isolierten Polymerisaten konnte nachgewiesen werden, daß bei besonderer Versuchsführung die Polymerenkette am Silicium gebunden bleibt und zumindest Teile der ursprünglichen Polysiloxan-Struktur mit eingebaut sind.

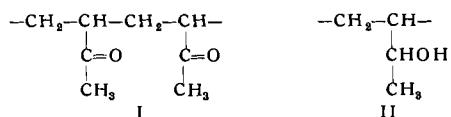
D. HUMMEL und CHRISTEL SCHNEIDER, Köln:
Prop/polymerisation an Polymethylmethacrylat unter dem Einfluß
von $^{60}\text{Co-}\gamma$ -Strahlung^{4).}

Monomere lassen sich auf Polymethylmethacrylat nach 3 Methoden strahlenchemisch aufpropfen: 1. Bestrahlen einer Lösung von Polymethylmethacrylat im Monomeren. — 2. Bestrahlen von Polymethylmethacrylat, das zuvor in einer Lösung des Monomeren gequollen wurde. — 3. Bestrahlen von festem Polymethylmethacrylat, das außerhalb des Strahlungsfeldes nach einer kleineren oder größeren „Ruhezeit“ mit dem Monomeren umgesetzt wird. Mit Acrylnitril und Methylacrylat entstehen nach Methode 1 und 2 je nach den Bestrahlungsbedingungen farblose oder gelbliche, nach Methode 3 farblose, harte Polymere. Die Acrylnitril-Copolymerisate enthielten 30 bis 70 % gepropftes Polyacrylnitril; nach Methode 3 ließen sich ziemlich einheitliche Polymethylmethacrylat-Acrylnitril-Pfropfpolymerisate erzielen. Die Methylacrylat-Copolymeren enthielten meist etwa 50 % gepropftes Polymethacrylat. Bei Methode 1 und 2 blieb fast kein Polymethylmethacrylat ungepfropft. — Sehr auffallend ist die geringe Löslichkeit der Pfropfpolymeren in organischen Lösemitteln. Auch die Produkte der Methode 3 waren nur noch in Dimethylformamid (Acrylnitril-Copolymerisate) oder in keinem der versuchten Lösemittel (Methylacrylat-Copolymerisate) löslich. — Zur quantitativen Analyse der Copolymeren wurde ein IR-spektroskopisches (Kompensations-) Verfahren entwickelt. Pfropfpolymeren und statistische Copolymeren unterschieden sich wenig, aber charakteristisch im IR-Spektrum.

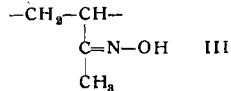
R. C. SCHULZ und H. VIELHABER, Mainz: Intramolekulare Cyclisierungsreaktionen bei Polymethylvinylketonen.

Durch Polymerisation von besonders gereinigtem Methylvinylketon mit Azoisobuttersäurenitril wurde ein lösliches, farbloses Polymethylvinylketon (I) dargestellt. Aus der Elementaranalyse, den chemischen Umsetzungen sowie UV- und IR-spektroskopischen Untersuchungen ergab sich, daß das Polymere einheitlich gebaut ist.

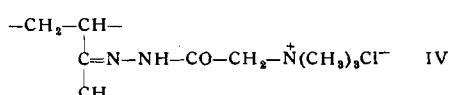
I wurde mit LiAlH₄ oder KBH₄ reduziert. Das Reduktionsprodukt enthielt auf Grund spektroskopischer Analyse und Acetylierung mindestens 80 Mol-% II.



Mit Hydroxylamin konnten unter gelindenden Bedingungen 97 Mol-% der Ketogruppen von I in Oximgruppen (III) überführt werden.

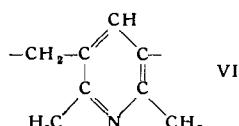
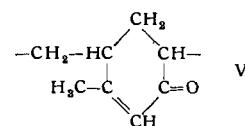


Aus I konnte mit *Girard*-Reagens T ein wasserlöslicher Polyelektrolyt (IV) mit 74 Mol-% Säurehydrazen-Gruppen erhalten werden.



⁴⁾ Vgl. A. Henglein, W. Schnabel u. K. Heine, Angew. Chem. 70, 461 [1958].

I kann aber auch als 1,5-Diketon reagieren. So erleidet es unter dem Einfluß von Polyphosphorsäure eine intramolekulare Cyclisierung zu Cyclohexenon-Gruppen (V).



Ebenso tritt bei der Spaltung der Oxime (III) mit alkoholischer Salzsäure eine intramolekulare Cyclisierung ein. Das Reaktionsprodukt enthält über 80 Mol-% Pyridin-Grundbausteine (VI).

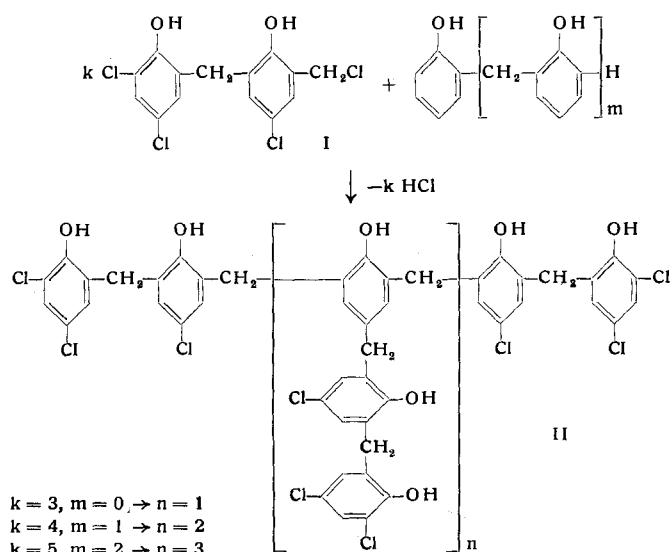
Cyclisierungs-Reaktionen treten in verschiedenem Ausmaß auch bei Umsetzungen von I mit Hydrazin, Phenylhydrazin oder Blausäure sowie unter dem Einfluß von Mineralsäuren, Laugen und UV-Licht ein.

W. FUNKE, Stuttgart: *Polykondensationsreaktionen mit Xylylendicuanid.*

Bei der Kondensation von Benzyleyanid mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden werden Arylidene- bzw. Alkylidene-Derivate der Formel $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{R}$ erhalten. Analog lassen sich die bifunktionellen Xylylendicyanide mit Aldehyden umsetzen. Mit basischen Katalysatoren, insbesondere Alkalialkoholaten, führt die Polykondensation zwischen p-Xylylendicyanid und Terephthalaldehyd zu einem höhermolekularen, intensiv gefärbten und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Polystilben-Derivat, bei dem ein Wasserstoff-Atom an der aliphatischen Doppelbindung durch die Cyan-Gruppe ersetzt ist. Mit Formaldehyd werden räumlich vernetzte Polykondensationsprodukte erhalten, die nach der Verseifung ihrer Nitril-Gruppen freie Carboxyl-Gruppen enthalten.

H. KÄMMERER und H. LENZ, Mainz: Über lineare und verzweigte Phenol-Formaldehyd-Kondensate bekannter Konstitution und einheitlicher Molekельgröße.

Es wurden molekulareinheitliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate dargestellt, sog. Mehrkern-Verbindungen mit Methylenbrücken oder Novolake. Dabei wurde p-Chlorphenol im sauren Medium mit 2,2'-Dihydroxy-3'-chlormethyl-3,5,5'-trichlor-diphenylmethan (I) kondensiert. Es entstand eine polymerhomologe Reihe linear verknüpfter Phenolkerne, deren höchstes Glied eine Siebenkern-Verbindung ist. Nach einem von H. Kämmerer und M. Großmann entwickelten Verfahren gelingt es, diese Oligomeren durch Hydrierung quantitativ zu enthalogenieren. Die so erhaltenen Mehrkern-Verbindungen des einfachen Phenols sind einer weiteren gezielten Kondensation mit I zugänglich, wodurch chlor-haltige verzweigte Mehrkern-Verbindungen entstehen:



Eine verzweigte Pentadecachlor-Dreizehnkern-Verbindung (II, $n = 3$) besitzt in dieser polymerhomologen Reihe das bisher höchste Molekulargewicht (1885). Auch diese Produkte lassen sich hydrierend enthalogenieren. Auf Grund ihrer IR-Spektren sind die linearen Verbindungen von den verzweigten nicht zu unterscheiden, aber es konnten IR-spektroskopische Reinheitskriterien ermittelt werden. [VB 327]