

Umlagerungen oder chemische Veränderungen der Zucker eingetreten.

Durch erneute Umsetzung mit Phenylisocyanat erhält man Produkte, die mit Cellulosetricarbanilaten übereinstimmen (Streulicht- und Viscositätsmessungen). Es sind also β -1,4-Polyglucosane entstanden.

Die ursprünglichen hohen Polymerisationsgrade von 200 bis 600 sinken durch Verseifung und Recarbanilierung auf 50 bis 70, vermutlich infolge der Abspaltung von Seitenketten, die durch gelegentliche Reaktion von Endgruppen mit Wasserstoffatomen der Carbanilatgruppierungen entstanden waren. In Übereinstimmung damit sind die Viscositätszahlen der zunächst erhaltenen Polykondensationsprodukte wesentlich niedriger als die von Cellulose- und Amylose-tricarbanilaten gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades.

Neuere Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung in nativen Cellulosen

M. Marx-Figini, Mainz

Unter Anwendung einer verfeinerten Präparations-, Meß- und Fraktioniermethodik [5] und einer gesicherten Beziehung zwischen Staudinger-Index und Polymerisationsgrad P_w [6] zeigte sich, daß der mittlere Polymerisationsgrad der β -Glucosidketten nativer Baumwollcellulose unabhängig von den Wachstumsbedingungen zwischen 8500 und 9000 liegt. Die Molekulargewichtsverteilung besitzt drei ausgeprägte Maxima, die sich als Gauss-Funktionen ausdrücken lassen, bei den Polymerisationsgraden 11500, 5500 und ca. 1500. Letzteres kann wahrscheinlich der Cellulose der Primärwand zugeordnet werden. Die hohe Einheitlichkeit und der große Massenanteil des Maximums bei $P = 11500$ lassen annehmen, daß der Biosynthese der Cellulose in der Zelle ein Poisson-Mechanismus zugrundeliegt. Daraus lassen sich für die Entstehung des zweiten Maximums neben der morphologischen Deutung zweier getrennt wachsender Anteile formal zwei Vorstellungen ableiten: 1. Ein Teil des ursprünglich einheitlichen Materials wurde nach der Polymerisation abgebaut, 2. das Wachstum eines Teils der Moleküle wurde vorzeitig beendet. Nach Modellrechnungen von G. V. Schulz [7] und R. V. Figini [8] wurden die bei den Annahmen (1) und (2) zu erwartenden Verteilungskurven berechnet und in beiden Fällen Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Verteilung festgestellt. Eine Entscheidung zwischen den diskutierten Möglichkeiten muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zum thermischen Abbau von Polyäthylenterephthalat

M. Rothe und G. Schnock, Mainz und Teltow-Seehof

Die thermische Stabilität von Polyäthylenterephthalat und niedermolekularen Modellsubstanzen (Glykoldibenzooat, Terephthalsäure-diäthylester) wurde bei 270–300 °C untersucht; Maße für die thermische Stabilität der Schmelzen waren Viscositätsabnahme, Gasentwicklung und Bildung neuer funktioneller Gruppen.

Versuche an den Modellsubstanzen sowie molekulargewichtsstabilisierten Polykondensaten ergaben, daß beim thermischen Abbau zunächst die Ketten an der Estergruppierung unter Bildung einer Carboxylgruppe und eines Vinylesters gespalten werden. Die Abbaugeschwindigkeit wird vor allem durch die Temperatur und die Natur und Menge des Polykondensatkatalysators beeinflußt. Sb- und Pb-Verbindungen geben thermisch stabile Polyester mit geringen COOH-

[5] M. Marx-Figini, Makromolekulare Chem. 32, 233 (1959); 50, 196 (1961).

[6] M. Marx-Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 54, 102 (1962).

[7] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51, 127 (1942).

[8] R. V. Figini, zur Veröffentlichung vorbereitet.

Gehalten. Die thermische Stabilität läßt sich auch nach der Vorkondensation durch Zusatz von Fällungsmitteln oder Komplexbildnern (H_3PO_4 , o-Phenanthrolin, Phthalocyanine [9]) verbessern, die die Abbauwirkung der Katalysatoren verhindern.

Eine Viscositätsstabilisierung der Polyester durch Endgruppenblockierung gelingt mit schwer flüchtigen Carbonsäureestern (ω -(β -Naphthyl)-decansäure, Diphenylphosphonsäure) oder besser mit ungesättigten Verbindungen (Ketene). Bei diesen Produkten macht sich jedoch der thermische Abbau schon früher als bei unstabilisierten Polyestern bemerkbar. Gegen Sauerstoff sind die Schmelzen nicht so empfindlich wie gegen Feuchtigkeitsspuren.

Autoxydation von Polyolefinen

L. Dugay und E. Radmann, Mainz

Polyäthylen, Polypropylen und Polybutyl-1-en wurden in ätherlösliche und ätherunlösliche Fraktionen getrennt und von Katalysatorresten sehr weitgehend befreit. Die Autoxydation der Polymeren wurde sowohl im festen Zustand wie auch in Lösungen von Trichlorbenzol bei 120 bis 180 °C durch Messung der Sauerstoffaufnahme, der IR-Spektren und der Viscosität untersucht.

Der autokatalytische Verlauf der Sauerstoffaufnahme läßt sich nach den von niedermolekularen Verbindungen bekannten Beziehungen deuten. Danach wird die Autoxydation von isotaktischem Polypropylen und isotaktischem Polybutyl-1-en durch eine bimolekulare Startreaktion eingeleitet, während bei ataktischem Polypropylen, ataktischem Polybutyl-1-en, ätherlöslichem und ätherunlöslichem Polyäthylen eine monomolekulare Startreaktion die Autoxydation auslöst.

Die Bruttoaktivierungsenergie der Autoxydation von isotaktischem Polypropylen ist kleiner als die von ataktischem Polypropylen; analog dazu verhalten sich isotaktisches und ataktisches Polybutylen, während ätherlösliches und ätherunlösliches Polyäthylen etwa gleiche Aktivierungsenergien aufweisen. Das verschiedene Verhalten der Polymeren kann eindeutig auf Taktizitätsunterschiede zurückgeführt werden.

Über einige makromolekulare Komplexbildner

G. Manecke, J. Danhäuser, H. Heller, A. Grohmann und P. Gergs, Berlin-Dahlem

Durch Propionylierung von Polyacenaphthylen sowie nachträgliche Nitrosierung und Oximierung wurden Polymere erhalten, die bis zu 6,5 mMol Oximgruppen/g Harz aufwiesen. Die Harze zeigten eine pH-abhängige Komplexbildung mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und UO_2^{2+} -Ionen. Im Alkalischen wurden bis zu 3,62 mÄq/g Harz an Cu^{2+} - und 2,49 mÄq/g Harz an Ni^{2+} -Ionen aufgenommen. Bei pH = 4,3 zeigten die Harze eine bevorzugte Aufnahme der UO_2^{2+} -Ionen [10].

Durch Copolymerisation von Äthylenimin-N-äthylphosphonsäurediäthylester, Äthylenimin-N-essigsäureester oder Äthylenimin-N-propionsäureester mit β,β' -Diäthylenimino-diäthylbenzol und Verseifung der Estergruppen erhielt man regelmäßig gebaute Polyampholyharze [11]. Sie zeigten ein pH-abhängiges Schüttvolumen und damit auch pH-abhängige Komplexbildungsgeschwindigkeiten. Die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} und Mg^{2+} -Ionen war bei den verschiedenen Harztypen verschieden.

Die genannten Ester sowie der β -Äthylenimin-N-buttersäureester und Äthylenimin-N-bernsteinsäureester wurden mit 2,4,6-Triäthylenimino-1,3,5-triazin als Vernetzer co-

[9] Versuche mit D. Ling.

[10] G. Manecke u. J. Danhäuser, Makromolekulare Chem. 56, 208 (1962).

[11] G. Manecke u. H. Heller, Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962).

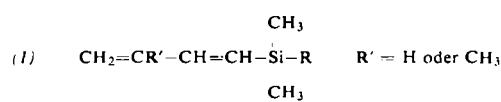
polymerisiert [12]. Nach der Verseifung erhielt man Harze mit ähnlichen Eigenschaften wie die oben beschriebenen Polyampholyte. Dabei zeigte das Polyäthylenimin-N-bernsteinsäureharz die höchste Cu²⁺-Aufnahme (6,8 mÄq Cu²⁺/g Harz).

Durch Umsetzung von Äthylenimincarbonsäureestern mit Cellulose im Bombenrohr erhielt man nach sorgfältigem Auswaschen der Homopolymerisate und Verseifen Reaktionsprodukte mit 1–2,4% N [13]. Sie zeigten ebenfalls eine pH-abhängige Komplexbildung mit Schwermetallionen. Es konnten bei pH = 5 maximal 0,7 mÄq Cu²⁺/g gebunden werden. Ni²⁺ und Zn²⁺ wurden in geringerem Maße aufgenommen.

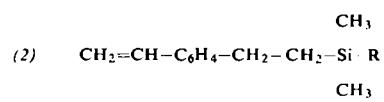
Über die Herstellung und Polymerisation siliciumorganischer Butadien-, Isopren- und p-Vinylphenyläthyl-Derivate

G. Greber, Freiburg/Br.

Durch Addition von Si-H-Verbindungen an die Dreifachbindung des Vinyl- und Isopropenylacetylen sowie an eine Doppelbindung des p-Divinylbenzols wurden die siliciumorganischen Butadien- und Isoprenderivate (1)



sowie die p-Vinylphenyläthyl-Derivate (2) hergestellt.



R z.B. = Cl, O-(CH₂)₃-CH₃, CH₂Cl, (O-Si(CH₃)₂)_n-CH₃ (n=1–4), O-Si(CH₃)₂-H, CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂Cl

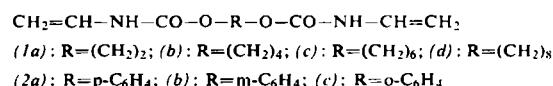
Die Chlorsilane (1) und (2), R = Cl, wurden mit LiAlH₄ zu den Hydroderivaten reduziert, die beim Erwärmen in Gegenwart von H₂PtCl₆ Polyadditionsreaktionen eingehen. Die Hydrolyse der Chlorsilane ergab organofunktionelle Silanole. Diese ermöglichen die einfache Einführung des Butadienyl-, Isoprenyl- und p-Vinylphenyläthyl-dimethylsilylrestes in beliebige Si-Cl-Verbindungen über hydrolysebeständige Siloxanbindungen.

Die Polymerisationsfähigkeit der p-Vinylphenyläthyl-Derivate ist geringer als die analoger siliciumorganischer p-Vinylphenyl-Derivate. Dagegen polymerisieren die siliciumorganischen Diene gut. Die Parameter ihrer Copolymerisate mit Styrol unterscheiden sich nur wenig von den Parametern der Copolymerisate mit unsubstituiertem Butadien oder Isopren.

Über die Cyclopolymerisation einiger Bis-N-vinylcarbamate

Rolf C. Schulz und R. Stenner, Mainz

Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Diolen sowie mit Dihydroxybenzolen werden die Bis-N-vinylcarbamate (1) bzw. (2) hergestellt.

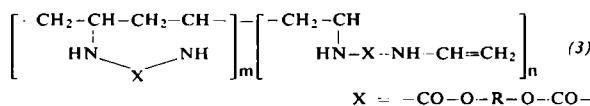


Die anionische Polymerisation von (1a) gelang nicht; die kationische Polymerisation ergab unlösliche Substanzen. Bei der radikalinduzierten Polymerisation entstehen in einigen Lösungsmitteln mit hohen Ausbeuten lösliche Polymere. Die Monomeren (1a) bis (1d) wurden unter gleichen Bedingungen bis zu gleichen Umsätzen polymerisiert. Der Gehalt an

[12] G. Manecke u. A. Grohmann, unveröffentlicht.

[13] G. Manecke u. P. Gergs, unveröffentlicht.

cyclisierten Grundbausteinen (3m) ergibt sich durch Bestimmung des Acetaldehyds, der bei der Verseifung der seitenständigen N-Vinylcarbamatgruppen (3n) entsteht.



Unabhängig von der Ringgliederzahl enthalten die Polymere aus (1a) bis (1d) rund 80 Mol-% cyclisierte Grundbausteine.

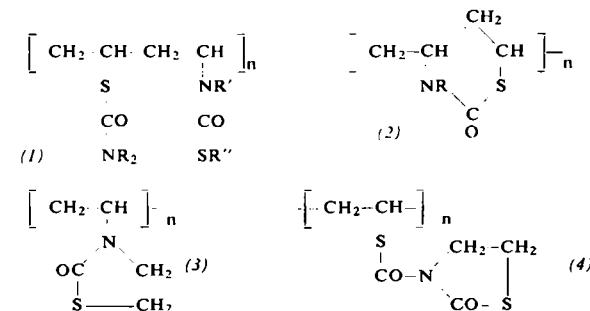
Durch γ -Bestrahlung von kristallinem (1a) entstehen unlösliche Polymere. Die äußere Kristallform und die Doppelbrechung bleiben dabei erhalten, die Polymerisate sind aber röntgenamorph.

Bei der Cyclopolymerisation von (2a) bis (2c) sollten polyme Ansaverbindungen entstehen. (2a) liefert aber vorwiegend vernetzte Polymere mit hohen Gehalten an Vinylgruppen. Bei (2c) kann man Polymere mit etwa 70 Mol-% cyclisierten Grundbausteinen erhalten. Die Cyclisierungstendenz dieser drei Isomeren bei der Polymerisation stimmt mit den Befunden bei niedermolekularen Ansaverbindungen überein.

N- und S-haltige Polymere als mögliche Schutzstoffe gegen radioaktive Strahlung

H. Ringsdorf, B. Avchen und C. G. Overberger
Marburg/Lahn und Brooklyn (USA)

Stoffe mit der Gruppierung -N-(CH₂)_{2,3}-S-- schützen gegen ionisierende Strahlungen [14]. Der Nachteil niedermolekularer Verbindungen dieses Typs liegt in ihrer kurzen Verweilzeit im Körper. Bei Untersuchungen über S- und N-Vinylverbindungen der Kohlensäure [15] wurden einige makromolekulare Verbindungen mit dieser Gruppierung dargestellt: (1) bis (4).



Die Polymerisation und Copolymerisation der Monomeren sowie die Hydrolyse der Polymeren zu den gewünschten Mercapto-alkylaminen wurden untersucht. Copolymere mit geringem N-Vinylpyrrolidon-Gehalt sind wasserlöslich. Die langsame hydrolytische Spaltung von Polymeren und Copolymeren des Typs (4) unter Körperbedingungen liefert außer SH- und NH₂-haltigen Makromolekülen auch das hochaktive β -Mercapto-äthylamin.

Untersuchungen an Poly- α -methylstyrolen

D. Braun und G. Heufer, Darmstadt

Bei der Polymerisation von α -Methylstyrol entstehen je nach den verwendeten Initiatoren Polymere unterschiedlicher Taktizität. Während die IR-Spektren keinen Aufschluß über die sterische Konfiguration der Poly- α -methylstyrole geben, ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Kernresonanz die Bestimmung der Zahl der isotaktisch und syndiotaktisch

[14] A. Kaluszny, P. Czerniak u. E. D. Bergmann, Radiat. Res. 14, 23 (1961).

[15] H. Ringsdorf, N. Weinshenker u. C. G. Overberger, Makromolekulare Chem., im Druck.