

Einen wesentlich günstigeren Gang des Trenneffektes mit dem Molekulargewicht erreicht Vortr. durch eine turbidimetrische Lösetitration, die sich einer Fällungtitration anschließt. Das Lösegleichgewicht wird bei weitem schneller erreicht als sich neue Phasen bei der Fällung bilden. Eine apparative Anordnung zur Trübungstitration wird beschrieben.

### Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

H.-G. Elias und U. Gruber, Zürich (Schweiz)

Der kritische Volumenbruch  $\varphi_{\text{crit}}$  des Fällungsmittels [9], der bei der Fällungspunkt-Titration durch Extrapolation auf eine Polymer-Konzentration von 100 % erhalten wird, hängt bei Copolymeren ohne Wechselwirkung zwischen benachbarten, unterschiedlichen Gruppen linear von der mittleren Zusammensetzung der Copolymeren ab (Messungen an Copolymeren von Styrol mit p-Isopropylstyrol sowie an Cokondensaten aus aliphatischen  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren und Polyäthylenglykol mit Molekulargewichten zwischen 150 und 40000). Der Molekulargewichtseinfluß ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Die Meßwerte werden nicht durch eine Langkettenverzweigung beeinflußt (Untersuchungen an Ppropfcopolymeren von Methylmethacrylat auf Poly-p-isopropylstyrol). 1 Gew.-% Unipolymeres im Copolymeren läßt sich noch erkennen. Bei Copolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat wurde eine lösungsmittelabhängige Wechselwirkung zwischen der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe des Methylmethacrylates und dem Phenylrest des Styrols beobachtet. Diese Wechselwirkung erkennt man an der Nicht-Linearität der Beziehung zwischen  $\varphi_{\text{crit}}$  und der Zusammensetzung der Copolymeren sowie am Auftreten eines neuen Resonanzsignals im Protonen-Resonanz-Spektrum.

### Eichung einer Baker-Williams-Kolonne über Ultrazentrifugennmessungen

K. F. Elgert und K. H. Ebert, München

Bei Untersuchungen über die Kinetik der enzymatischen Dextranbildung sollten die entstandenen Produkte auf einer Baker-Williams-Kolonne fraktioniert werden, um Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung zu ziehen. Da die Probenmenge nur max. 200 mg betrug, konnten die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen nicht nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

Eine quantitative Beziehung zwischen den Fraktionierkurven und der Molekulargewichtsverteilung ergab sich, als die Molekulargewichtsverteilung zweier Dextranproben mit den Verteilungsfractionen aus der Analyse der Konzentrationsgradienten von Ultrazentrifugennmessungen verglichen wurde. Für einen Molekulargewichtsbereich bis etwa 100000 wurde so eine lineare Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Fällungsmittelgehalt des Eluiermittels der Fraktion gefunden.

### Ultrazentrifugenuntersuchungen im Dichtegradienten

H. A. Ende, Durham, N.C. (USA)

Seit Einführung der Dichtegradientmethode durch Meselson, Stahl und Vinograd [10] im Jahre 1957 ist diese auf zahlreiche Probleme in der Biochemie angewendet worden. Synthetische Hochpolymeren sind erstmals von Bresler, Pyrkov und Frenkel [11] sowie unabhängig von Buchdahl, Ende und

[9] H.-G. Elias, Makromolekulare Chem. 50, 1 (1961).

[10] M. Meselson, F. W. Stahl u. J. Vinograd, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 581 (1957).

[11] S. E. Bresler, L. M. Pyrkov u. S. Y. Frenkel, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 2, 216 (1960).

Peebles [12–14] mit dieser Methode untersucht worden. Nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Dichtegradienten-Zentrifugierung wird an einigen Beispielen die breite Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Untersuchung von synthetischen Hochpolymeren demonstriert. So ist es möglich, Mikrogele in Polymeren nachzuweisen und deren Molekulargewichte abzuschätzen [13]. Taktische Polymere können im Dichtegradienten voneinander getrennt werden [14]. Aus der Konzentrationsverteilung des Polymeren in der Zentrifugierzelle lassen sich Molekulargewichtsdurchschnitte [15] (z. B.  $M_w/M_n$ ) von Homopolymeren und Zusammensetzungeverteilungen in Copolymeren bestimmen [16]. Die Brauchbarkeit der Methode für die Untersuchung von Ppropfpolymeren wird am Beispiel eines Celluloseacetat-Polystyrol-Ppropfpolymeren gezeigt [17].

### Neuere Untersuchungen über die Struktur und Rekristallisation von hochpolymeren Einkristallen

E. W. Fischer, Mainz

Die aus verdünnten Lösungen hergestellten Einkristalle verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie die massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren. So haben Röntgen- und Dichtemessungen gezeigt, daß der amorphe Anteil der Einkristalle von Polyäthylen und Polyoxymethylen 15 bis 25 % beträgt in Übereinstimmung mit den Werten an schmelzkristallisiertem Material. Auch aus Kernresonanzmessungen folgt, daß in diesen sogenannten Einkristallen Bereiche mit beträchtlicher Fehlordnung enthalten sein müssen. Beim Anquellen mit protonenfreiem Lösungsmittel tritt schon bei Raumtemperatur eine bewegliche Komponente auf; ihr Anteil ist um so größer, je niedriger die Kristallisations temperatur war. Berücksichtigt man andererseits den elektronenmikroskopisch nachgewiesenen lamellaren Aufbau des schmelzkristallisierten Polyäthylen, so besteht kein Anlaß, grundsätzlich verschiedene Strukturen für die beiden Fälle anzunehmen.

Das Verhalten der Einkristalle im Schmelzbereich stimmt ebenfalls weitgehend mit dem des massiven Polymeren überein. In beiden Fällen werden Rekristallisationsvorgänge und partielles Schmelzen beobachtet. Daher kann man die Untersuchungen an Einkristallen zur Deutung der Erscheinungen bei schmelzkristallisiertem Material heranziehen, wobei die Unsicherheiten bezüglich der Größe und des Aufbaus der Kristallite wegfallen. Dilatometer- und Kernresonanzmessungen zeigen, daß das Verhalten im Schmelzbereich als Überlagerung zweier Vorgänge erklärt werden kann: Erstens nimmt die Dicke der Grenzflächenschicht zwischen den Kristalliten mit der Temperatur zu, wobei gleichzeitig Gitterfehlstellen ausheilen, zweitens wachsen die Kristallite in Kettenrichtung an, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

### Aufklärung der inneren Rotationen des Polyäthylen durch Untersuchung niedrigmolekularer Modellsubstanzen

K. H. Illers, Ludwigshafen

Die Untersuchung niedrigmolekularer Modellsubstanzen verspricht eine Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den beiden Relaxationsprozessen ( $\alpha$  und  $\gamma$ ) des Polyäthylen, definierten Molekülbewegungen und der morphologischen

[12] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. physic. Chem. 65, 1468 (1961).

[13] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C I, 143 (1963).

[14] R. Buchdahl, H. A. Ende u. L. H. Peebles, J. Polymer Sci. C I, 153 (1963).

[15] H. A. Ende u. J. J. Hermans, J. Colloid Sci. 17, 601 (1962); J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer. Sci. C I, 161 (1963).

[16] J. J. Hermans u. H. A. Ende, J. Polymer Sci., im Druck.

[17] H. A. Ende u. V. Stannett, J. Polymer Sci., im Druck.