

## Oxydation von Übergangsmetallen durch organische Halogenide. – Polymerisationskinetischer Nachweis der Bildung von Radikalen

G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Zürich (Schweiz)

Übergangsmetalle in kolloidaler Form reagieren in Tetrahydrofuran mit organischen Halogeniden, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Benzylchlorid, unter Elektronübertragung. Das Metall wird dabei oxydiert (z. B.  $\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ), die Kohlenstoff-Halogen-Bindung wird gespalten, und es entsteht ein Radikal, welches die Polymerisation von Vinylverbindungen anzuregen vermag.

Die Polymerisation von Methylmethacrylat wurde auf diese Weise mit folgenden Metallen gestartet:  $\text{V}^0$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  und  $\text{Pt}^0$ . Der radikalische Charakter der Polymerisation wurde eindeutig nachgewiesen (Gültigkeit der üblichen Geschwindigkeitsgleichungen der Radikalkinetik; Mischpolymerisation von Methacrylat und Styrol).

Die Geschwindigkeit der Radikalbildung, welche bei dilatometrischer Verfolgung der Polymerisation aus der Bruttogeschwindigkeit abgeschätzt werden kann, ist bei den einzelnen Metallen sehr verschieden. Sie ist z. B. unter vergleichbaren Bedingungen bei  $90^\circ\text{C}$  für Vanadium mindestens um einen Faktor 300 langsamer als für Kobalt. Als Folge davon kann man mit  $\text{V}^0$  bei dieser Temperatur bis zu hohen Umsätzen bei praktisch konstanter Radikalkonzentration polymerisieren, während letztere bei  $\text{Co}^0$  mit einer Halbwertszeit von 4–5 min abnimmt.

## Einige neue Aspekte für die quantitative Interpretation der Strömungsdoppelbrechung

H. Janeschitz-Kriegl und U. Daum, Delft (Holland)

Für die Fließeigenschaften von Lösungen makromolekularer Substanzen sind im allgemeinen zwei Merkmale charakteristisch: a) die Abhängigkeit der Viscosität vom Geschwindigkeitsgefälle und b) das Auftreten elastischer Spannungen.

Als ausgezeichnetes Hilfsmittel für die Beurteilung der elastischen Eigenschaften erweist sich die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung. Mit ihrer Hilfe kann zumindest für verdünnte Lösungen die während der Strömung auftretende mittlere Knäuelaufweitung berechnet werden [9]. Diese Größe kann als (reduzierter) Beitrag des Einzelmoleküls zur (elastischen) Zugspannung in der Richtung der Strömung aufgefaßt werden. Die experimentellen Ergebnisse an Lösungen anionischer Polystyrole zeigen, daß die von Zimm [10] für das dynamische Verhalten von Makromolekülen abgeleitete Theorie bis zu einer Knäuelaufweitung gilt, die einer mittleren Vergrößerung des Endpunktsabstandes um ungefähr 10% gegenüber dem Ruhezustand entspricht. Überraschenderweise können für verdünnte Lösungen noch innerhalb dieser geringen Aufweitung Zugspannungen erwartet werden, die ihrer Größenordnung nach den viscosimetrisch bestimmten Schubspannungen entsprechen.

Für polydisperse Substanzen werden die Verhältnisse komplizierter. Die der Zugspannung entsprechende Knäuelaufweitung ist eine effektive Größe, die mit Hilfe eines Polydispersitätsfaktors auf die mittlere Aufweitung der Moleküle zurückgeführt werden kann (*Peterlin*). Die Größe des Polydispersitätsfaktors nimmt mit der Breite der Molekulargewichtsverteilung stark zu und hängt bei breiter Verteilung entscheidend von der Form der Verteilungsfunktion ab. Ein Beispiel ist Marlex 5065 (lineares Polyäthylen), für das auf Grund der Strömungsdoppelbrechung seiner Lösungen in trans-Dekalin bei  $135^\circ\text{C}$  z. B. das Vorhandensein einer Verteilung nach *Schulz* ausgeschlossen werden kann.

[9] A. Peterlin, J. chem. Physics 39, 224 (1963).

[10] B. H. Zimm, J. chem. Physics 24, 269 (1956).

## Kristallisierte Verbindungen der Polyäthylenoxyde und Polyester mit Harnstoff und Thioharnstoff

A. Kohler, G. Hild und R. Mayer, Straßburg (Frankreich)

Kristallisierte Addukte des Harnstoffs mit Polyäthylenoxyd, dessen endgruppenhaltigen Derivaten oder dessen Blockcopolymeren bilden sich auf heterogenem Weg bei der Sättigung von kristallisiertem Harnstoff mit einer Lösung des Polymeren in Benzol. Sie enthalten durchschnittlich 28% Polyäthylenoxyd.

Diese Verbindungen haben ein hexagonales Kristallgitter, das jedoch mit dem der kanalartigen Einschlußverbindungen des Harnstoffs nicht ähnlich ist.

Thioharnstoff verhält sich gleich, nur ist der Gehalt an Polyäthylenoxyd in den Addukten weit höher.

Die Addukte des Harnstoffs mit Polyestern wurden auf heterogene und auf homogene Weise erhalten. Sie erreichen einen Polymer-Gehalt von maximal 33% und gehören dem hexagonalen Kristallsystem an, das die klassischen Einschlußverbindungen der Paraffine im Harnstoff-Kanal charakterisiert.

Die von W. Kern beobachtete Fraktionierung von Polyestern an Harnstoff konnten wir durch eine selektive Addition des Harnstoffs an die Fraktionen des Polymeren mit dem höchsten Molekulargewicht deuten. Auch Polyäthylenoxyde lassen sich durch die Bildung von Harnstoff-Addukten fraktionieren.

## Über chloriertes Polyvinylchlorid

W. Trautvetter, Troisdorf

Polyvinylchlorid wird technisch im wesentlichen nach zwei Methoden chloriert: 1. in Lösung und 2. im Gel-Zustand, der durch Anquellen des PVC mit einem Nichtlöser erzielt wird. Die Produkte haben bei gleichem Chlorierungsgrad unterschiedliche Eigenschaften (Formbeständigkeit, Löslichkeit, Stabilität).

Ausgehend von der Voraussetzung, daß bei beiden Verfahren Chlorierungsprodukte mit annähernd gleichen Anteilen an  $\text{CH}_2-\text{CHCl}$ -,  $\text{CHCl}-\text{CHCl}$ - und  $\text{CH}_2-\text{CCl}_2$ -Einheiten entstehen, wurden die Ursachen für die Eigenschaftsunterschiede untersucht. Vernetzung bei der Gel-Chlorierung oder starke Uneinheitlichkeit des Produktes in bezug auf den Chlorierungsgrad scheiden als Erklärung aus. Wahrscheinlich bilden sich bei der Gel-Chlorierung Produkte mit starken Unterschieden in der Sequenzlänge der drei genannten Grund единиц.

## Die Aufhellung der Mikrostruktur von Polymeren durch die Kernspin-Resonanz

U. Johnsen, Darmstadt

Die Protonenresonanz-Spektren der Vinylpolymere mit einem einfachen  $\alpha$ -Substituenten sind erheblich einfacher zu analysieren, wenn die Kopplung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen durch Doppelresonanz aufgehoben wird. Mit Hilfe dieser Methode wurde die stereochemische Mikrostruktur einiger Polyvinylchloride ermittelt.

Bei der Nachchlorierung von PVC werden, wie die Spektren zeigen, die  $\text{CH}_2$ -Gruppen gegenüber den  $-\text{CHCl}$ -Gruppen dreimal bis viermal bevorzugt. Außer nichtchlorierten Monomerenheiten treten in den Ketten nur die Struktureinheiten  $-(\text{CHCl}-\text{CHCl})-$  und  $-(\text{CCl}_2-\text{CH}_2)-$  zusätzlich auf. Die Häufigkeiten dieser Struktureinheiten, die mittleren Längen der einheitlich aus einer dieser Einheiten aufgebauten Blöcke und der Chlorgehalt der untersuchten Substanzen wurden bestimmt.

[VB 910]