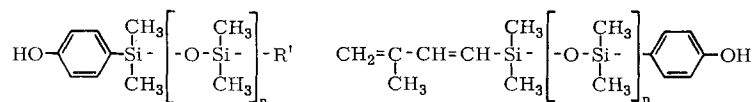


die Struktur der verstreckten Polymeren vorgeschlagen worden sind.

Beim Polyäthylen ist bekanntlich die röntgenographisch zu beobachtende Langperiode mit dem Abstand lamellarer Kristallite in Faserrichtung identisch. Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß jedoch nicht nur die Lage der Reflexe,

stehen bei der Kondensation des Silanols (2) mit (1), oder mit Dimethyldichlorsilan oder ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen im Molverhältnis 2:1.

Die hydrolytische Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen in den Verbindungen (3) und (6) ergibt Polysiloxane mit einer [(7)] oder zwei [(8)] freien Phenolendgruppen.



(7), R' = CH₃, n = 1–3

(8), R' = C₆H₄OH, n = 1–3

(9), n = 1, 2

sondern auch die Intensitätsverteilung im Röntgenkleinwinkeldiagramm mit Hilfe der elektronenmikroskopisch beobachtbaren Strukturen erklärt werden kann. So ergaben z.B. die Untersuchungen an kalt verstrecktem Polyäthylen, daß die bei manchen Hochpolymeren auftretenden Vierpunktdiagramme durch die Schrägstellung der lamellenförmigen Kristallite gegen die Faserrichtung verursacht werden.

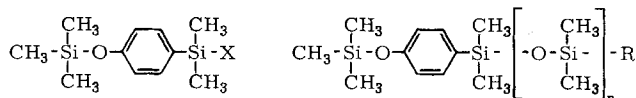
Um zusätzliche Informationen über die Struktur der fehlgeordneten Bereiche zwischen den Kristalliten zu gewinnen, wurde die Änderung der Kleinwinkelintensität untersucht, die durch Einlagerung von Jod in diese Bereiche hervorgerufen wird. Aus diesen Messungen konnte geschlossen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen Kristalliten und fehlgeordneten Bereichen durch Kettenrückfaltungen verursacht wird. Auch bei schräggestellten Kristallschichten (Vierpunktdiagramm) müssen Kettenrückfaltungen an den Grenzflächen der Kristallite angenommen werden. Außerdem konnte mit dieser Methode nachgewiesen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen durch Tempern der frisch verstreckten Proben um den Faktor 5 ansteigt, was darauf zurückzuführen ist, daß die durch den Verstreckprozeß in den Kristalliten entstandenen Fehlstellen beim Tempern herauswandern und sich in Schichten quer zur Faserachse anordnen.

[*] Dr. E. W. Fischer, Dipl.-Physiker H. Goddar und Dr. G. F. Schmidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

Synthese und Reaktionen siloxan-substituierter Phenole

Von G. Greber (Vortr.) und D. Lohmann[*]

Durch Wurtz-Fittig-Reaktion von *p*-Chlorphenoxy-trimethylsilan, Dimethyldichlorsilan und Natrium sowie durch Umsetzung der Grignardverbindung von *p*-Bromphenoxy-trimethylsilan mit Dimethyldichlorsilan synthetisierten wir das Chlorsilan (1), dessen Phenolgruppe durch den Trimethylsilylrest geschützt ist. (1) geht bei der Hydrolyse mit wäßrigem Ammoniak in das Silanol (2) über, ohne daß die Schutzgruppe abgespalten wird.



(1), X = Cl
(2), X = OH

(3), R = CH₃, n = 1–3
(4), R = Cl, n = 1–3
(5), R = H, n = 0–2
(6), R = C₆H₄-O-Si(CH₃)₃, n = 1–3

Die Umsetzungen des Silanols (2) mit Trimethylchlorsilan oder 1-Chlorpolysiloxanen führt zu den siloxansubstituierten, noch geschützten Phenolen (3). Mit überschüssigem Dimethyldichlorsilan oder ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen erhält man dagegen Polysiloxane (4), die neben einer geschützten Phenolgruppe noch eine Si-Si-Endgruppe haben, welche mit LiAlH₄ zu einer H-Si-Gruppe [(5)] reduzierbar ist. Polysiloxane mit zwei geschützten Phenolendgruppen (6) ent-

Die Bisphenole (8) lassen sich mit bifunktionellen Partnern in siloxanmodifizierte Polymere überführen.

Die H-Si-Gruppen enthaltenden Verbindungen (5) addieren sich mit H₂PtCl₆ als Katalysator z.B. an die Dreifachbindung im Isopropenylacetylen. Nach Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen resultieren *trans*-Isoprenderivate mit einem *p*-Hydroxyphenylsiloxanrest (9), die eine ähnliche Copolymerisationsfähigkeit wie Isopren besitzen und z.B. mit Styrol zu Produkten mit seitenständigen freien Phenolgruppen copolymerisieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. D. Lohmann
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

Versuche zur Charakterisierung des katalytisch aktiven Zentrums bei homogener Ziegler-Natta-Polymerisation

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé[*]

Magnetische Messungen (Suszeptibilität, EPR) und Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden kombiniert, um Aussagen über Valenz und Liganden des Titans in der aktiven Species eines Ziegler-Natta-Katalysators zu erhalten. Das System Dicyclopentadienyl-titandichlorid-Äthylaluminiumdichlorid in Toluol diene als Katalysator, Äthylen als Monomeres.

Es wurde eine lineare Beziehung zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration an noch nicht reduziertem Ti(III) festgestellt. Ferner ergab sich, daß mindestens zwei Ti(III)-Al-Komplexe mit Brückenbindungen der Ursprung der Ti(IV)-Verbindungen sein müssen, deren EPR-Spektren beobachtet wurden. Nur einer der beiden erweist sich als katalytisch aktiv.

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

Untersuchung des Schmelzverhaltens von durch Salpetersäure-Abbau hergestelltem kristallinem Polyäthylen

Von K. H. Illers[*]

Partiell kristalline Proben aus linearem und verzweigtem Polyäthylen, deren Kristallinitäten zwischen 0,46 und 0,96 variierten, wurden bei 70°C bis zu 40 Std. mit 100-proz. HNO₃ behandelt. Nach Palmer und Cobbold^[1] bewirkt dies eine selektive Oxidation und Zerstörung der amorphen Bereiche. Untersuchungen am zurückbleibenden hochkristallinen Gerüst versprechen Aufschlüsse über Größe, Morphologie und Eigenschaften der kristallinen Bereiche im partiell kristallinen Ausgangsmaterial.

In einem Differentialkalorimeter (DSC-1, Perkin-Elmer) wurden Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie als Funktion der Reaktionszeit und Aufheizgeschwindigkeit gemessen. Ferner wurden die Molekulargewichte \bar{M}_n und \bar{M}_w der voll-

ständig abgebauten Proben bestimmt und ergänzende elektronenmikroskopische und röntgenographische Messungen durchgeführt. Zusammenfassend ergeben sich folgende Resultate:

1. Die aus den mittleren Molekulargewichten \bar{M}_n und \bar{M}_w der abgebauten Proben berechneten mittleren Längen der kristallisierten Ketten stimmen gut mit der größeren der beiden Röntgenperioden überein. Das beweist, daß diese – und nicht die kleinere Röntgenperiode – die Kristallabmessung in Kettenrichtung erfaßt.
2. Die Molekulargewichtsverteilungen der abgebauten Proben sind sehr eng und dürften annähernd mit der Kristallitgrößenverteilung vor dem Abbau übereinstimmen. Der morphologische Aufbau der nicht abgebauten Proben ist in der Molekulargewichtsverteilung der abgebauten Proben erkennbar.
3. Der Schmelzpunkt (Schmelzmaximum extrapoliert auf die Aufheizgeschwindigkeit Null) ändert sich durch die HNO_3 -Behandlung nicht. Bei Kristallisation der abgebauten Proben aus der Schmelze steigt der Schmelzpunkt bei vorher kurzen kristallisierten Ketten leicht an, bei langen fällt er ab.
4. Die starke Zunahme des Schmelzpunktes von unter hohem Druck kristallisierten Proben mit steigender Aufheizgeschwindigkeit („Überhitzungseffekt“) tritt nach dem Abbau nicht mehr auf.
5. Die Schmelzwärme steigt mit zunehmender Reaktionszeit an und erreicht um so früher einen Grenzwert, je höher die Kristallinität der Probe vor dem Abbau war. Bei getemperten (130°C) und unter hohem Druck kristallisierten Proben beträgt der Grenzwert 70 ± 1 cal/g. Dieser Wert stimmt mit der Schmelzwärme des unendlich großen, zu 100 % kristallinen Polyäthylenkristalls überein, die man bisher nur durch Extrapolationen ermitteln konnte. Bei verzweigtem oder abgeschrecktem linearem Polyäthylen ist auch nach Erreichen des Grenzwertes noch ein geringer amorpher Anteil (15 bzw. 10 %) vorhanden.
6. Nach dem Abbau sind die Ketten gestreckt kristallisiert. Kristallisiert man die abgebauten Proben anschließend aus der Schmelze, so nimmt die Schmelzwärme wieder um so stärker ab, je länger die kristallisierten Ketten vorher waren. Dies wird auf den kombinierten Einfluß einer erneuten Kettenfaltung und der Kristallitgröße zurückgeführt.

[*] Dr. K. H. Illers
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG.
67 Ludwigshafen/Rh.

[1] R. P. Palmer u. A. J. Cobbold, Makromolekulare Chem. 74, 174 (1964).

Eine neuartige Methode zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Von V. Jaacks[*]

Die Copolymerisation der Monomeren M_1 und M_2 wird mit einem so großen Überschuß jeweils eines Comonomeren (z.B. M_1) durchgeführt, daß das Copolymere nur sehr wenige und einzelne M_2 -Bausteine enthält. Die Zusammensetzung dieses Polymeren wird dann praktisch nur durch den Copolymerisationsparameter r_1 ($= k_{11}/k_{12}$) bestimmt und ist unabhängig von r_2 . Die Copolymerisation verläuft gemäß der Beziehung

$$\log [M_1]_0/[M_1]_t = r_1 \cdot \log [M_2]_0/[M_2]_t \quad (1)$$

Durch graphische Auftragung von $\log [M_2]_0/[M_2]_t$ gegen $\log [M_1]_0/[M_1]_t$ erhält man bei verschiedenen Umsätzen eine Gerade, deren Neigung gleich r_1 ist. ($[M]_0$ und $[M]_t$ = Konzentration eines Comonomeren vor Beginn bzw. nach Abbruch der Copolymerisation.)

Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Beziehung (1) bis zu beliebig hohen Umsätzen gilt. Man ist daher nicht, wie bisher, darauf angewiesen, nach geringem Umsatz das Copolymere zu isolieren und zu analysieren, um den Ver-

brauch der beiden Monomeren festzustellen (hierbei treten bekanntlich in manchen Fällen analytische Schwierigkeiten auf), sondern man kann die großen Monomerumsätze relativ genau durch gaschromatographische Bestimmung der Monomeren in den Copolymerisationsansätzen ermitteln. Dies war bei der üblichen Methode zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern, welche an kleine Umsätze gebunden ist, nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Nach der beschriebenen Methode wurde zunächst die Copolymerisation von Trioxan (M_1) mit Styrol (M_2) untersucht ($r_1 = 0,025$; $r_2 = 10$; bei 30°C in Methylchlorid mit SnCl_4). Bei diesem Comonomerenpaar war die Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeiten nach der üblichen Methode von Mayo und Lewis wegen Sekundärreaktionen gescheitert.

Weiterhin wurde nach dem gleichen Prinzip die Quaterpolymerisation von Trioxan mit geringen Mengen der cyclischen Formale 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan und 1,3-Dioxacycloheptan untersucht. Dabei wurden einige Besonderheiten im Ablauf der Copolymerisation von Trioxan und Dioxolan entdeckt.

[*] Dr. V. Jaacks
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

Beispiele für die Strömungsdoppelbrechung elasticoviscoser Systeme

Von H. Janeschitz-Kriegl[*]

Makromolekulare Flüssigkeiten zeigen ausgeprägte elastische Eigenschaften. Dies wird durch ihre Fähigkeit demonstriert, nach Wegnahme einer Belastung, die zu plastischer Verformung führt, teilweise zurückzufedern. Der im Rotationsviscosimeter zurückgewinnbare Schub (constrained recoverable shear) ergibt sich nach Aufhebung der Schubspannung, die für eine stationäre Schichtströmung erforderlich ist. Normalspannungen, die senkrecht auf die starren Begrenzungsflächen der Flüssigkeit gerichtet sind, spielen hierbei eine wichtige Rolle als Zwangskräfte. Als Materialeigenschaften treten jedoch nur Normalspannungsunterschiede auf, die man gerne als Funktionen des (stationären) Schergefälles bestimmen möchte. Ihre direkte Messung gelingt jedoch nicht, wenn man die Strömung ungestört erhalten will. Eine bekannte Methode zur indirekten Messung von P_{11} – P_{22} (Unterschied der Normalspannungen in der Strömungsrichtung und in der Richtung des Schergefälles) besteht in der Bestimmung der axialen Kraft (normal thrust) im Kegel-Platte-Apparat (Rheogoniometer).

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war der Wunsch, die Strömungsdoppelbrechung makromolekularer Flüssigkeiten für eine spannungsoptische Untersuchung zu verwenden. Der Vergleich mit Messungen am Rheogoniometer zeigt, daß eine solche Untersuchung im Bereich kleiner Schergefälle durchaus möglich ist. Überdies wurde hierbei bestätigt, daß geschmolzene Polymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung stärker ausgeprägte elastische Eigenschaften zeigen als solche mit einer schmalen Verteilung, wenn ihre Viscositäten ungefähr übereinstimmen. Untersucht wurden zwei Polypropene [1].

Außerdem wurde geprüft, ob Ergebnisse an polymeren Schmelzen mit solchen an verdünnten Lösungen verglichen werden können. Dies ist im Hinblick auf eine Interpretation der Einflüsse der Molekulargewichtsverteilung wichtig, da die bekannten theoretischen Ansätze im Wesen nur für verdünnte Systeme gelten, für die gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden wurde. Es werden dimensionslose Spannungskomponenten verwendet, die für anionisch polymerisierte Polystyrole zu einer ausgezeichneten Reduktion in bezug auf Molekulargewicht, Temperatur und Konzentration führen. Eine interessante Einschränkung betrifft die Reduktion in Bezug auf die Konzentration. Am Beispiel eines technischen Polystyrols wird gezeigt, daß Lösungen mittlerer