

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 ($130^\circ C$) und unter hohem Druck kristallisierten Proben beträgt der Grenzwert $70 \pm 1 \text{ cal/g}$. 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 Copolymeren 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 Copolymeren 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 $30^\circ C$ in Methylenchlorid 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 Strömungs doppelbrechung 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 Begrenzungsfächen 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) Schergefäßes 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 Schergefäßes) besteht in der Bestimmung der axialen Kraft (normal thrust) im Kegel-Platte-Apparat (Rheogoniometer).

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war der Wunsch, die Strömungs doppelbrechung 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