

die von den experimentellen Daten ausgezeichnet erfüllt wird. Die summarische Größe K ist bei der Photopolymerisation bei kleinen Intensitäten I proportional $I^{1/2}$, bei großen Intensitäten proportional I ; bei der AIBN-gestarteten Polymerisation ist ein analoger Trend bezüglich der Starterkonzentration nicht einwandfrei erkennbar, es gilt etwa K proportional $[AIBN]^{0.75}$.

Der abbruchfreie Charakter der Polymerisation weist auf einen ionischen Mechanismus hin; bei Copolymerisation mit Styrol oder Methylmethacrylat als Comonomeren wird nahezu ausschließlich NVC in das Polymere eingebaut: Dies ist typisch für einen kationischen Polymerisationsmechanismus.

Der kationische Charakter der AIBN-gestarteten Polymerisation ist dadurch zu erklären, daß die durch Starterzerfall gebildeten Radikale schon nach wenigen radikalischen Wachstumsschritten durch Übertragungsreaktion mit dem wirksamen Kettenüberträger CBr_4 in 1-Brom-1-carbazylalkyl-Strukturen übergeführt werden, die als Zentren kationischen Kettenwachstums (mit Br^- als Gegenion) fungieren.

Beim Photostart entstehen zunächst Radikalkationen, deren ionische Funktion wahrscheinlich schon selbst wachstumsfähig ist, während die radikalische Funktion ebenfalls wieder durch Kettenübertragung mit CBr_4 in ein kationisch aktives 1-Brom-1-carbazylalkyl-Derivat umgewandelt wird.

Über das Anfangsstadium des oxidativen Abbaus nativer Cellulose durch molekularen Sauerstoff

Von G. V. Schulz (Vortr.), S. Jovanović und A. Palma^[*]

Native Cellulose: Im Gewächshaus gezogene Baumwollkapseln werden unmittelbar vor oder nach dem Aufplatzen geerntet, organisch extrahiert und mit 2-proz. Natronlauge unter Zusatz von Na-Dithionit gekocht. Ergebnis: Ein in Cuoxam oder nach Nitrierung in Aceton restlos lösliches Material, das nach Lichtstreuungs-(LS) Messungen keine Gelteilchen enthält und zu 90% aus Molekülen mit dem einheitlichen Polymerisationsgrad 14000 besteht.

Abbau: 1. Behandlung mit 20-proz. NaOH unter strengem Ausschluß von Sauerstoff bei 20°C. 2. Die so hergestellte Alkalicellulose wird molekularem Sauerstoff ausgesetzt und dabei die Verminderung des Molekulargewichts (M_w) durch LS- und $[\eta]$ -Messungen verfolgt. An den Nitraten werden die Molekulargewichtsverteilungen während dieser Behandlungen laufend bestimmt.

Ergebnis: Die Behandlung mit Alkali allein führt zu einer erheblichen Abnahme der Viskosität, während LS-Messungen zeigen, daß M_w konstant bleibt, der Trägheitsradius abnimmt und der 2. osmotische Virialkoeffizient A_2 zunimmt. Auch weitere physikalische Eigenschaften (Dichte, Brechungssinkrement) ändern sich. Fraktionierungsversuche zeigen, daß diese Eigenschaftsänderungen an allen Molekülen praktisch gleichmäßig erfolgen. Sie sind phänomenologisch als eine Art molekularen Schrumpfungsprozesses anzusehen. Der Effekt zeigt sich in gleicher Weise an den Cuoxamlösungen der Cellulose wie an den Acetonlösungen des Nitrates. Er ist also von erheblicher chemischer

Resistenz. Der Stickstoffgehalt ist beim Nitrat der ursprünglichen wie der geschrumpften Cellulose gleich.

Deutung: Wir nehmen an, daß diese Schrumpfung durch eine intramolekulare chemische Vernetzung der Celluloseketten zustandekommt. Das gelöste Molekül erhält dadurch mehr oder weniger große Zyklen, die den Trägheitsradius in Lösung vermindern. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß eine oxidative Spaltung glucosidischer Bindungen am alkalibehandelten Material zunächst zu einem Anstieg des Staudinger-Index bei gleichbleibendem LS-Molekulargewicht führt; das bedeutet, daß nach längerer Alkalibehandlung fast alle Glucoseeinheiten in den Zyklen liegen, deren Öffnung den Trägheitsradius erhöht, ohne das Molekül zu spalten. Daß die Vernetzung rein intramolekular ist, wird dadurch bewiesen, daß in der Molekulargewichtsverteilung des alkalibehandelten Materials kein Anteil mit höherem Polymerisationsgrad als 14000 nachweisbar ist.

Schlußfolgerung: Die Cellulosemoleküle müssen in den Elementarfibrillen gefaltet sein.

Polymerisation von Trioxan zu kristallinem POM im Gleichgewicht

Von Rosa Mateva und G. Wegner (Vortr.)^[*]

Seit langem wird vermutet, daß Polymerisation und Kristallisation bei der kationischen Polymerisation von Trioxan miteinander gekoppelt sind. Wir haben deshalb das Wachstum der sofort nach Zugabe des Katalysators ($BF_3 \cdot Et_2O$) entstehenden hexagonalen Blättchen von POM mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse lassen sich mit Messungen des Umsatzes, des Molekulargewichtes, der Dichte, des Schmelzverhaltens und der thermischen Stabilität der erhaltenen Polymeren korrelieren.

Nach Abschluß der Keimbildungsperiode liegen lamellare Einkristalle von ca. 80–150 Å Dicke und einem Durchmesser von ca. 1 µm vor. In diesen Lamellen sind die Ketten in üblicher Weise gefaltet. Überraschenderweise wachsen diese Kristalle mit steigendem Umsatz sowohl in Dicke als auch in Durchmesser. Dieses Wachstum setzt sich auch dann noch fort, wenn der durch das vorliegende Ceiling-Gleichgewicht bedingte Grenzwert des Umsatzes erreicht ist. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Minimalisierung der Freien Oberflächenenergie der vorliegenden, mikroskopischen Kristalle, die in Gegenwart des Katalysators über das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht miteinander im Gleichgewicht stehen; d. h. kleinere Kristalle lösen sich wieder auf, während größere weiterwachsen.

Das laterale Wachstum der Kristalle vollzieht sich über die normale Polymerisationsreaktion. Dagegen erfolgt das Dickenwachstum durch Insertion von Monomeren in die Kettenschlaufen der Deckflächen. Diese Reaktion verläuft in kristallchemisch einheitlicher Weise unter Ausbildung von Wachstumsspiralen. Die Dicke der Kristalle wächst dabei bis auf ca. 3000 Å an. Diese im thermodynamischen Gleichgewicht erzeugten Kristalle haben den Charakter von „extended chain-crystals“.

[*] Prof. Dr. G. V. Schulz, Doz. Dr. S. Jovanović [^{**}] und Dr. A. Palma
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[^{**}] Gegenwärtige Adresse: Tehnološki fakultet, Beograd (Jugoslawien)

[*] Dr. R. Mateva
Höheres Chemisch-Technologisches Institut
Sofia 56 (Bulgarien)
Prof. Dr. G. Wegner
Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15