

Umlagerungen oder chemische Veränderungen der Zucker eingetreten.

Durch erneute Umsetzung mit Phenylisocyanat erhält man Produkte, die mit Cellulosetricarbanilaten übereinstimmen (Streulicht- und Viscositätsmessungen). Es sind also β -1,4-Polyglucosane entstanden.

Die ursprünglichen hohen Polymerisationsgrade von 200 bis 600 sinken durch Verseifung und Recarbanilierung auf 50 bis 70, vermutlich infolge der Abspaltung von Seitenketten, die durch gelegentliche Reaktion von Endgruppen mit Wasserstoffatomen der Carbanilatgruppierungen entstanden waren. In Übereinstimmung damit sind die Viscositätszahlen der zunächst erhaltenen Polykondensationsprodukte wesentlich niedriger als die von Cellulose- und Amylose-tricarbanilaten gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades.

Neuere Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung in nativen Cellulosen

M. Marx-Figini, Mainz

Unter Anwendung einer verfeinerten Präparations-, Meß- und Fraktioniermethodik [5] und einer gesicherten Beziehung zwischen Staudinger-Index und Polymerisationsgrad P_w [6] zeigte sich, daß der mittlere Polymerisationsgrad der β -Glucosidketten nativer Baumwollcellulose unabhängig von den Wachstumsbedingungen zwischen 8500 und 9000 liegt. Die Molekulargewichtsverteilung besitzt drei ausgeprägte Maxima, die sich als Gauss-Funktionen ausdrücken lassen, bei den Polymerisationsgraden 11500, 5500 und ca. 1500. Letzteres kann wahrscheinlich der Cellulose der Primärwand zugeordnet werden. Die hohe Einheitlichkeit und der große Massenanteil des Maximums bei $P = 11500$ lassen annehmen, daß der Biosynthese der Cellulose in der Zelle ein Poisson-Mechanismus zugrundeliegt. Daraus lassen sich für die Entstehung des zweiten Maximums neben der morphologischen Deutung zweier getrennt wachsender Anteile formal zwei Vorstellungen ableiten: 1. Ein Teil des ursprünglich einheitlichen Materials wurde nach der Polymerisation abgebaut, 2. das Wachstum eines Teils der Moleküle wurde vorzeitig beendet. Nach Modellrechnungen von G. V. Schulz [7] und R. V. Figini [8] wurden die bei den Annahmen (1) und (2) zu erwartenden Verteilungskurven berechnet und in beiden Fällen Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Verteilung festgestellt. Eine Entscheidung zwischen den diskutierten Möglichkeiten muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zum thermischen Abbau von Polyäthylenterephthalat

M. Rothe und G. Schnock, Mainz und Teltow-Seehof

Die thermische Stabilität von Polyäthylenterephthalat und niedermolekularen Modellsubstanzen (Glykoldibenzooat, Terephthalsäure-diäthylester) wurde bei 270–300 °C untersucht; Maße für die thermische Stabilität der Schmelzen waren Viscositätsabnahme, Gasentwicklung und Bildung neuer funktioneller Gruppen.

Versuche an den Modellsubstanzen sowie molekulargewichtsstabilisierten Polykondensaten ergaben, daß beim thermischen Abbau zunächst die Ketten an der Estergruppierung unter Bildung einer Carboxylgruppe und eines Vinylesters gespalten werden. Die Abbaugeschwindigkeit wird vor allem durch die Temperatur und die Natur und Menge des Polykondensatkatalysators beeinflußt. Sb- und Pb-Verbindungen geben thermisch stabile Polyester mit geringen COOH-

[5] M. Marx-Figini, Makromolekulare Chem. 32, 233 (1959); 50, 196 (1961).

[6] M. Marx-Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 54, 102 (1962).

[7] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51, 127 (1942).

[8] R. V. Figini, zur Veröffentlichung vorbereitet.

Gehalten. Die thermische Stabilität läßt sich auch nach der Vorkondensation durch Zusatz von Fällungsmitteln oder Komplexbildnern (H_3PO_4 , o-Phenanthrolin, Phthalocyanine [9]) verbessern, die die Abbauwirkung der Katalysatoren verhindern.

Eine Viscositätsstabilisierung der Polyester durch Endgruppenblockierung gelingt mit schwer flüchtigen Carbonsäureestern (ω -(β -Naphthyl)-decansäure, Diphenylphosphonsäure) oder besser mit ungesättigten Verbindungen (Ketene). Bei diesen Produkten macht sich jedoch der thermische Abbau schon früher als bei unstabilisierten Polyestern bemerkbar. Gegen Sauerstoff sind die Schmelzen nicht so empfindlich wie gegen Feuchtigkeitsspuren.

Autoxydation von Polyolefinen

L. Dugay und E. Radmann, Mainz

Polyäthylen, Polypropylen und Polybutyl-1-en wurden in ätherlösliche und ätherunlösliche Fraktionen getrennt und von Katalysatorresten sehr weitgehend befreit. Die Autoxydation der Polymeren wurde sowohl im festen Zustand wie auch in Lösungen von Trichlorbenzol bei 120 bis 180 °C durch Messung der Sauerstoffaufnahme, der IR-Spektren und der Viscosität untersucht.

Der autokatalytische Verlauf der Sauerstoffaufnahme läßt sich nach den von niedermolekularen Verbindungen bekannten Beziehungen deuten. Danach wird die Autoxydation von isotaktischem Polypropylen und isotaktischem Polybutyl-1-en durch eine bimolekulare Startreaktion eingeleitet, während bei ataktischem Polypropylen, ataktischem Polybutyl-1-en, ätherlöslichem und ätherunlöslichem Polyäthylen eine monomolekulare Startreaktion die Autoxydation auslöst.

Die Bruttoaktivierungsenergie der Autoxydation von isotaktischem Polypropylen ist kleiner als die von ataktischem Polypropylen; analog dazu verhalten sich isotaktisches und ataktisches Polybutylen, während ätherlösliches und ätherunlösliches Polyäthylen etwa gleiche Aktivierungsenergien aufweisen. Das verschiedene Verhalten der Polymeren kann eindeutig auf Taktizitätsunterschiede zurückgeführt werden.

Über einige makromolekulare Komplexbildner

G. Manecke, J. Danhäuser, H. Heller, A. Grohmann und P. Gergs, Berlin-Dahlem

Durch Propionylierung von Polyacenaphthylen sowie nachträgliche Nitrosierung und Oximierung wurden Polymere erhalten, die bis zu 6,5 mMol Oximgruppen/g Harz aufwiesen. Die Harze zeigten eine pH-abhängige Komplexbildung mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und UO_2^{2+} -Ionen. Im Alkalischen wurden bis zu 3,62 mÄq/g Harz an Cu^{2+} und 2,49 mÄq/g Harz an Ni^{2+} -Ionen aufgenommen. Bei pH = 4,3 zeigten die Harze eine bevorzugte Aufnahme der UO_2^{2+} -Ionen [10].

Durch Copolymerisation von Äthylenimin-N-äthylphosphonsäurediäthylester, Äthylenimin-N-essigsäureester oder Äthylenimin-N-propionsäureester mit β,β' -Diäthylenimino-diäthylbenzol und Verseifung der Estergruppen erhielt man regelmäßig gebaute Polyampholyharze [11]. Sie zeigten ein pH-abhängiges Schüttvolumen und damit auch pH-abhängige Komplexbildungsgeschwindigkeiten. Die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} und Mg^{2+} -Ionen war bei den verschiedenen Harztypen verschieden.

Die genannten Ester sowie der β -Äthylenimin-N-buttersäureester und Äthylenimin-N-bernsteinsäureester wurden mit 2,4,6-Triäthylenimino-1,3,5-triazin als Vernetzer co-

[9] Versuche mit D. Ling.

[10] G. Manecke u. J. Danhäuser, Makromolekulare Chem. 56, 208 (1962).

[11] G. Manecke u. H. Heller, Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962).