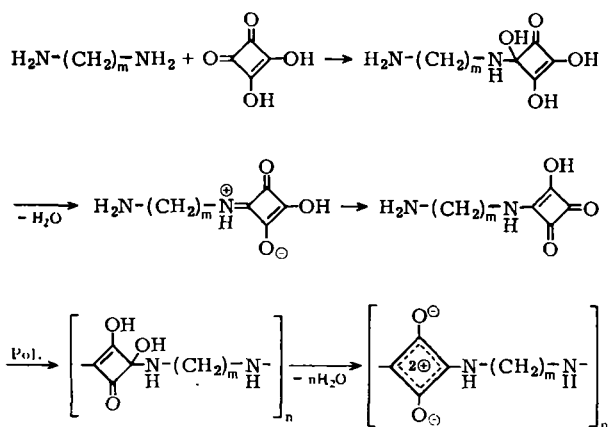


Die Eigenschaften beider Polyamidgruppen wurden durch thermogravimetrische Messungen und Bestimmung der Staudinger-Indices charakterisiert.

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen und durch Isolierung von Zwischenverbindungen wurde die Bildung von (2), R = H, verfolgt. Die angegebenen Vorstellungen über



den Reaktionsablauf werden durch Untersuchungen der Bildungsweise monomerer Modellverbindungen und durch Isolierung der monomeren Zwischenverbindungen bestätigt.

[*] Dipl.-Chem. J. Gauger und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Herstellung von Block- und Pfropfcopolymeren auf anionischem Weg

Von G. Greber (Vortr.) und W. Behr[*]

Mit anionischen Verfahren synthetisierten wir eine Reihe reiner Block- und Pfropfcopolymere, in denen stereospezifische Poly-1,4-*cis*-isoprenblöcke oder -seitenäste mit entsprechenden Bauelementen aus ataktischen Vinylpolymeren kombiniert sind.

In diesem Zusammenhang testeten wir auch die Fähigkeit end- oder seitenständig in Polymermoleküle eingebauter Vinylsilyl-Gruppen und α -substituierter *p*-Vinylphenyl-Gruppen zur Bildung von Radikalanionen sowie deren Verwendbarkeit für Pfropf- und Blockreaktionen.

Außerdem wurde eine einfache Methode zur Herstellung von besonders interessanten Block- und Pfropfcopolymeren entwickelt, in denen organische – gegebenenfalls auch stereospezifisch aufgebaute – Polymermoleküle über hydrolyse-stabile Si–C-Bindungen mit Methylpolysiloxanblöcken oder -seitenästen kovalent verknüpft sind. Hierzu wurden organische Polymermoleküle mit end- oder seitenständigen Natrium- oder Kaliumsilanolatgruppen als makromolekulare Starter für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt. Organische Polymermoleküle mit seitenständigen Silanolgruppen wurden durch Copolymerisation von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol mit Vinylmonomeren erhalten. Silanol-Endgruppen tragende Polystyrol- oder Poly-1,4-*cis*-isoprenmoleküle gewannen wir durch Abbruch der entsprechenden „lebenden“ Polymeren mit *n*-Butoxydimethylchlorsilan und anschließende hydrolytische Abspaltung der *n*-Butoxy-Schutzgruppen.

Beim Aufbau von Pfropfcopolymeren nach den hier beschriebenen Verfahren kann man durch Wahl der Rückgratpolymeren vorherbestimmen, ob Produkte mit statistischer oder regelmäßiger Anordnung der Pfropfstellen entstehen.

[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. W. Behr
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Hochpolymeren

Von G. Hirsch (Vortr.) und G. Rehage[*]

Mit einer nach dem stationären Meßprinzip arbeitenden Apparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren unterhalb und oberhalb der Einfriertemperatur in einer durchlaufenden Meßreihe bestimmt. Die Untersuchungen von Polymeren mit verschieden starkem polarem Charakter ermöglichen es, Rückschlüsse auf den Wärmeleitungsmechanismus und seine Temperaturabhängigkeit bei amorphen Hochpolymeren zu ziehen. Weitere Untersuchungen an den entsprechenden metallhaltigen oder vernetzten Produkten gaben Auskunft darüber, wie stark durch eine solche Variation die Wärmeleitfähigkeit gegenüber den reinen bzw. den unvernetzten Produkten verändert wird.

Die Messungen zeigten, daß nicht nur das Auftauen der Polymerketten (Einfriertemperatur), sondern auch das Auftauen der Seitengruppen, welches bei tieferen Temperaturen erfolgt, den Wärmetransport in amorphen Hochpolymeren stark beeinflusst. Diese Ergebnisse führen zu einem Wärmeleitungsmodell, nach dem der Wärmetransport durch intermolekulare Wechselwirkungen stattfindet. Dabei müssen neben der thermischen Ausdehnung die Platzwechselmöglichkeiten der Seitengruppen berücksichtigt werden. Die Stärke des Wärmestromes wird durch Zahl und Intensität der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Diese werden zunehmend verstärkt, wenn durch das Auftauen der Seitengruppen Platzwechsel vorkommen. Durch das Auftauen der Hauptketten im Polymergefüge werden weitere Wechselwirkungen möglich. Sie führen jedoch nicht zu einer zusätzlichen Verstärkung des Wärmetransportes, da die konkurrierende Wirkung der thermischen Ausdehnung, welche die Wechselwirkungen und damit auch die Auswirkungen der Platzwechsel abschwächt, stärker zur Geltung kommt. Ein zusätzlicher Einfluß auf die Intensität des Wärmetransportes ist durch den verschiedenen starken polaren Charakter der einzelnen Polymeren gegeben, da für die Wechselwirkungskräfte dementsprechend unterschiedliche Abstandsgesetze gelten. Aus der Überlagerung all dieser Einflüsse läßt sich ein Temperaturverlauf für die Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer ableiten, der mit den Meßergebnissen gut übereinstimmt.

[*] Dr. G. Hirsch [**] und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-chemisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A

[**] Neue Adresse: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen

Die Anregung der Kristallisation von Polymeren durch hochmolekulare Keimbildner

Von M. Hoffmann[*]

Einige schlecht kristallisierende Polymere lassen sich durch inniges Zumischen von wenigen Prozenten eines chemisch nahezu gleichen, aber gut kristallisierenden Polymeren zu schnellerer und stärkerer Kristallisation anregen. So erhöhen beispielsweise 6% des schnell kristallisierenden Polychloroprens Neoprene HC bei 20°C die dilatometrisch gemessene Kristallisationsgeschwindigkeit des langsam kristallisierenden Polychloroprens Neoprene W auf das 20-fache und den maximal erreichbaren Kristallisationsgrad auf das 4,5-fache. Untersuchungen bei mehreren Temperaturen zeigen ferner, daß der Schmelzpunkt der Mischung 13°C höher liegt als der des langsam kristallisierenden Polychloroprens und daß die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit geringer ist als die von ungemischten Polychloroprenen. Bei 22°C ist die Halbwertszeit der Kristallisation dem Quadrat der Konzentration des zugesetzten „Keimbildners“ umgekehrt proportional, während die Erhöhung des Kristallisationsgrades der Wurzel aus dieser Kon-