

alren Vernetzungen getrennt untersucht werden. Es zeigte sich, daß der E-Modul von nur intermolekular vernetzten Gelen erheblich niedriger ist als der von Gelen mit zusätzlichen intramolekularen Vernetzungen. Bei gleichbleibender Gesamtzahl von Vernetzungsstellen steigt der E-Modul mit steigendem Anteil an intramolekularen Vernetzungen.

Wie analytische Bestimmungen ergaben, beträgt der Anteil an intramolekularen Vernetzungen in Übereinstimmung mit dem Modell der sich nicht durchdringenden Knäuel 70% bis 80%. Es gibt keinen experimentellen Hinweis für das Vorhandensein mechanischer Kettenverschlingungen.

Die bisher dafür angeführten Argumente sind durch die beschriebenen Versuche hinfällig geworden.

[*] Prof. Dr. B. Vollmert und Dipl.-Chem. H. Stutz
Polymer-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Untersuchungen zur epitaktischen und topotaktischen Polymerisation von Trioxan und Tetroxan [**]

Von A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer und
G. Wegner (Vortr.) [*]

Obwohl die Entstehung von Polyoxymethylen (POM) aus kristallinem Trioxan eines der ersten Beispiele für Polymerisationen im festen Zustand war, sind bis heute der Mechanismus der Polymerisation und die Morphologie der entstehenden Polymerivate weitgehend ungeklärt. Das gleiche gilt für die Polymerisation von Tetroxan, das ebenfalls im festen Zustand in Polyoxymethylen übergeführt werden kann.

Wir haben Einkristalle von beiden Monomeren durch Einwirkung von γ -Strahlen, durch Zugabe von Bortrifluoridäther und durch langsame Sublimation von Monomerem polymerisiert. Die entstandenen Polymerivate wurden durch Röntgenweit- und Röntgenkleinwinkelstreuung sowie elektronenmikroskopisch untersucht.

Röntgenweitwinkeluntersuchungen der Polymeren aus Trioxan ergeben unabhängig von der Polymerisationsmethode stets gut orientierte Faserdiagramme mit ausgeprägter Zwillingsbildung. Die Kleinwinkelstreuung an diesen Proben zeigt keine Langperiode, was für einen Aufbau aus gestreckten Ketten parallel zur Faserachse spricht. Unter dem Elektronenmikroskop erkennt man wohlgeordnete Fibrillen, die Zwillingsstruktur kann jedoch nicht sichtbar gemacht werden. Bei der Polymerisation von kristallinem Tetroxan erhält man eine andere morphologische Struktur. Röntgenweitwinkeluntersuchungen der durch γ -Strahlen zwischen 60 und 100 °C polymerisierten Proben zeigen, daß bei 60 °C nur sehr wenige, zwischen 80 und 100 °C aber keine Zwillinge mehr gebildet werden. Kleinwinkeluntersuchungen ergeben eine mit der Reaktionstemperatur zunehmende Langperiode. Unter dem Elektronenmikroskop erkennt man, daß die durch diese Methode erzeugten Fibrillen von POM eine lamellare Querstruktur haben. Daraus und aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsmessungen ergibt sich, daß hier eine Struktur mit gefalteten Ketten vorliegt.

Wird Tetroxan durch Einwirkung von Bortrifluoridäther oder durch langsame Sublimation polymerisiert, so werden regelmäßig geformte, hexagonale Lamellen mit ausgeprägten Wachstumsspiralen gebildet. Einige Anzeichen sprechen dafür, daß hier eine epitaktische Polymerisation vorliegt. Gründe für die unterschiedliche Struktur und Morphologie von POM aus Trioxan und Tetroxan lassen sich vor allem anhand der unterschiedlichen Gitterstrukturen der beiden Monomeren diskutieren.

[*] Dipl.-Chem. A. Munoz-Escalona, Prof. Dr. E. W. Fischer und Dr. G. Wegner
Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[**] Diese Verbindung ist nach den IUPAC-Regeln B-1.1 und B-1.3 als Tetroxocan zu bezeichnen.

Lösungseigenschaften von statistischen Copolymeren aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat

Von W. Wunderlich [*]

An chemisch einheitlichen, statistischen Copolymeren aus Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylacrylat (BA) wurden Viskositäts- und Streulichtmessungen durchgeführt. Im guten Lösungsmittel Chloroform zeigen die Copolymeren im Zusammensetzungsbereich $79,5 \geq [\text{MMA}] \geq 20,5$ Gew.-% eine einheitliche Beziehung zwischen Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht (M), die etwa zwischen der von PMMA und PBA liegt. Es gilt: $[\eta] = 4,2 \cdot 10^{-3} M^{0,8} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$, $T = 20^\circ\text{C}$. Im mäßigen Lösungsmittel Aceton liegt die $[\eta] - M$ -Funktion für MMA/BA = 56/44 Gew.-% über der von PMMA und der von PBA. Ebenso verhalten sich die A_2 -Werte^[1]. Nach Gleichungen von Stockmayer-Fixman, Burchard sowie Kurata et al. wurden aus der Molekulargewichtsabhängigkeit von A_2 und $[\eta]$ die Einflüsse der Längs- und der Querkräfte („short-range“ und „long-range“ interactions) auf die gemessene Abhängigkeit von $[\eta]$ und A_2 von der Zusammensetzung abgeschätzt. Dabei ergab sich, daß die Längskräfte dem Mittelwert aus den Werten für die beiden Comonomeren entsprechen, während die Querkräfte erheblich über denen der entsprechenden Homopolymeren liegen. Die Erhöhung der Viskositätszahl und von A_2 bei den statistischen Copolymeren kann als Folge intramolekularer Unverträglichkeit verstanden werden.

[*] Dr. W. Wunderlich
Röhm & Haas GmbH
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

[1] A_2 ist der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes.

Strukturuntersuchungen an partiell-kristallinem Polyäthylen und Äthylen-Propylen-Copolymeren

Von P. Zugenmaier (Vortr.) und H.-J. Cantow [*]

Die Kristallstruktur von schmelz- und lösungskristallinem Polyäthylen sowie von Äthylen-Propylen-Copolymeren wurde durch Röntgenbeugung untersucht. Ausgehend von extrem langsam aus der Schmelze kristallisiertem, linearem Polyäthylen wurden Reflexe im gesamten Winkelbereich beobachtet. Die bisher unbekannten Reflexe wurden mit einem neuen Verfahren indiziert, das gleichzeitig gestattet, die Gitterparameter sehr genau zu ermitteln.

Die Reflexintensitäten wurden für ein einfaches Polyäthylenmodell berechnet. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Reflexintensitäten verschiedener kristallisierter und mit rauchender Salpetersäure behandelter Proben aus Homopolymeren lieferte folgende Ergebnisse:

- Der Winkel zwischen der Ebene, in der das Kohlenstoffrückgrat der Polymerkette liegt, und dem Gittervektor α beträgt bei hochgetempertem, linearem Polyäthylen $\delta = 45 \pm 1^\circ$. Der Winkel δ ist in der Nähe der Falten, also an der Kristallitoberfläche, kleiner als im Innern des kristallinen Bereichs. Diese Verkleinerung ist durch Spannungen bei der Rückfaltung der Ketten bedingt.
- Innerhalb des kristallinen Bereichs konnten bei Homopolymeren und Copolymeren keine Methylseitengruppen gefunden werden.
- Die Unordnungsfunktion, die die Abweichungen der Atome von ihrer Ideallage beschreibt, ist anisotrop. Die Größe der Anisotropie hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. Bei Copolymeren konnte ein Einfluß der Spannungen auf die Unordnungsfunktion nachgewiesen werden.

[VB 178]

[*] Dipl.-Physiker P. Zugenmaier und Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31