

der Lösungen von I in II bzw. der Zeitabhängigkeit der Dichte von I + III in II (Messungen bei 6100 Å) folgt, daß eine Reaktion 1. Ordnung zwischen I und III vorliegt. Der Polymerisationsmechanismus ist anionischer Natur. Die Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen dem Ketylanion und I beträgt 4 kcal/Mol; die Geschwindigkeitskonstante bei -25° wurde zu 0,016 1/Mol sec bestimmt. Die Kettenübertragungsreaktion erfolgt durch einen Elektronenübergang zum Benzophenon (Aktivierungsenergie 2 kcal/Mol, Geschwindigkeitskonstante 0,13 1/Mol sec bei -25°). Die Wachstumsgeschwindigkeit ist bei -20° kleiner als 0,1 1/Mol sec.

O. Fuchs (Hofheim)

Ohnishi, A., K. Kato u. E. Takagi (Central Res. Inst., Japan Tobacco & Salt Public Corp., Yokohama). **Curie-Punkt-Pyrolyse von Cellulose.** (Polymer J. 7, 431-437, 1975.)

Mikrokristalline Cellulose (I) wurde unter Verwendung eines Curie-Punkt-Pyrolsators, der mit einem Gaschromatographen gekoppelt war, bei 460°C 5 sec lang unter strömendem He erhitzt. An flüchtigen Produkten wurden nachgewiesen: 1,6-Anhydro-3-deoxy- β -D-glucopyranosen (II), Lävoglucosenon (III), 5-Hydroxy-2-furaldehyd (IV), 2-Furaldehyd (V) und weitere Furan-Verbindungen (VI); III und V stellen die Hauptprodukte dar. Bei der Pyrolyse von D-Glucose, Cellobiose, Cellotriose, Cellotetrose, Cellopento- und Cellohexose werden zwar VI gefunden, nicht aber II-V. Aus den Versuchen folgt, daß die I-Zersetzung in 2 Schritten verläuft: I \rightarrow Lävoglucosan (ist im Pyrolysenrückstand enthalten) + II + III, ferner I \rightarrow IV + V + VI.

O. Fuchs (Hofheim)

Ishizu, K., T. Fukutomi u. T. Kakurai (Dep. of Polymer Technol., Tokyo Inst. of Technol., Tokyo). **Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Pfropf-Copolymeren durch Kupplungsreaktion.** (Polymer J. 7, 438-443, 1975.)

Polymethylmethacrylat (I) und eine Methylmethacrylat/ α -Methylstyrol-Block-Copolymeres (II) wurden in Tetrahydrofuran + Methylcyclohexan bei -78°C mit dem Polystyryl-Anion (III) umgesetzt. Der Verlauf der Reaktion zwischen III und I bzw. den Methylmethacrylat-Sequenzen in II wurde durch optische Messung des Verschwindens der aktiven Endgruppen in III verfolgt. Aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_j berechnet, wobei k_j sich auf die Bildung des j-ten Zweiges in I bzw. II, die bereits j-1 Zweige enthalten, bezieht. k_j fällt mit wachsendem j stark ab. k_{exp} (in Ltr./Mol sec) beträgt z. B. 0,66 für j = 0,094 Zweige pro I-Hauptketten, 0,57 für j = 0,487 und 0,39 für j = 0,939.

O. Fuchs (Hofheim)

Nakata, Y. u. K. Suzuki (Dep. of Chem., Fac. of General Study, Univ., Maebashi, Japan). **Konformation des Helix-Knäuel-Helix-Polypeptids.** (Polymer J. 7, 444-448, 1975.)

Theoretische Arbeit, in der auf Grund halbempirischer Energiebetrachtungen Berechnungen zur Bestimmung der Konformation α -Helix/statistisches Knäuel- α -Helix von Polypeptiden ausgeführt werden. Es wird gezeigt, daß der Knäuelbereich nur einen Aminosäurerest enthält; die Konformation dieser Strukturen ist nicht einheitlich festgelegt, ferner sind die diedrischen Winkel im Knäuelbereich deutlich eingeschränkt. Die Ergebnisse werden durch Energie-Diagramme übersichtlich dargestellt.

O. Fuchs (Hofheim)

Kumbar, M. u. F. A. Bettelheim (Dep. of Chem., Adelphi Univ., Garden City, N. Y.). **Cornea-Modell:**

Lichtstreuungs-Bilder einer zweidimensionalen nichtstatistischen Anhäufung von anisotropen Stäbchen. (Polymer J. 7, 449-459, 1975.)

Theoretische Arbeit, in der die Lichtstreuung für ein aus anisotropen Stäbchen in einem isotropen Medium bestehendes Modell (entsprechend der Cornea des Auges) berechnet wird; variiert wurden hierbei die Stäbchenlänge, die mittlere Orientierung und die Anisotropie der Stäbchen und der Streuwinkel. Die Abhängigkeit der Streuintensität J_{+} und $J_{||}$ von diesen Größen ist graphisch dargestellt; die Ergebnisse werden mit experimentellen (Literaturdaten) verglichen. O. Fuchs (Hofheim)

Daimon, H., H. Okitsu u. J. Kumanotani (Inst. Ind. Sci., Univ. of Tokyo, Tokyo). **Glasumwandlungs-Verhalten von statistischer und Block-Copolymeren und von Polymerblends aus Styrol und Cyclododecylacrylat. 1. Mitt. Glastemperaturen.** (Polymer J. 7, 460-466, 1975.)

Von statistischen Copolymeren (I) und von Block-Copolymeren (II) aus Styrol (III) und Cyclododecylacrylat (IV) wurden die Glastemperaturen T_g mittels Differential-Raster-Calorimetrie (DSC) bestimmt. T_g von I steigt mit wachsendem [III] in einer konkaven Kurve stetig an; dieser Verlauf läßt sich nach einer von Uematsu u. Honda (1960) angegebenen Gleichung, die den spezifischen Einfluß von IV berücksichtigt, darstellen. II besitzt 2 getrennte T_g -Werte, die für Polystyrol (V) bzw. für Polycyclododecylacrylat (VI) charakteristisch sind; diese T_g -Werte sind wegen der Unverträglichkeit der II- und der IV-Blöcke unabhängig von [III]. Ein ähnliches Ergebnis wie für II wurde für Blends aus V und VI erhalten.

O. Fuchs (Hofheim)

Onogi, S., A. Tanaka, Y. Ishikawa u. T. Igarashi. **Rheoptische Studien an verstreckten Polyäthylen-Filmen.** (Polymer J. 7, 467-480, 1975.)

Von Filmen aus verzweigtem Polyäthylen wurden die Doppelbrechungsrelaxation (A) und die Spannungsrelaxation (B) für Dehnungsgrade α zwischen 1 und 5 zwischen $T = 30$ und 80°C gemessen. Ferner wurden bei 30° die α -Abhängigkeit der Dichte ρ , des Kristallisationsgrades β und der Orientierungsfunktionen F_a , F_b und F_c der a-, b- und c-Achsen (Röntgenstreuungen) bestimmt. ρ , β und F_c steigen mit wachsendem α zuerst stärker, dann schwächer an, F_a und F_b fallen jedoch ab. Der spannungsoptische Koeffizient Δ steigt bei $\alpha \leq 2$ mit der Zeit t (bis zu 10^3 sec) an, ist bei $\alpha = 3,2$ konstant und fällt bei $\alpha = 4$ und 5 ab. Der (Δ, t) -Verlauf hängt stark von T und α ab. Z. B. ist Δ für $\alpha = 1$ bei 50° konstant, steigt aber bei 25° stark mit t an; im Falle $\alpha = 4$ liegt ein Abfall von Δ vor (gilt für alle T -Werte). Der Elastizitätsmodul E nimmt bei allen α -Werten zeitlich ab und steigt mit T an. Die Aktivierungsenergien (in kcal/Mol) sind für A und B gleich groß und betragen z. B. 28,4 ($\alpha = 1$), 34,4 (1,55), 54,4 (5,0). Relaxationsversuche für Dehnungen zwischen 3 und 12 % zeigen, daß das Maximum des Relaxationsspektrums bei kleinen Relaxationszeiten mit wachsender Dehnung abfällt. Die Effekte werden im Zusammenhang mit dem Aufbrechen der Sphärolithe und mit der kristallinen Orientierung diskutiert.

O. Fuchs (Hofheim)

Morishima, Y., Y. Irie, H. Iimuro u. S. Nozakura (Dep. Polymer Sci., Fac. of Sci., Univ., Osaka). **Kurzkettenverzweigung von Polyvinylalkohol. 1. Mitt. Synthese von Modell-Polymeren.** (Polymer J. 7, 481-489, 1975.)

Vinylacetat (I) + 2,4-Diacetoxy-1-buten (II) wurden in Substanz mit $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{BO}_3$ bei 0°C copolymerisiert; ferner wurden I + 1,3,5-Triacetoxy-5-hexen (III) in Substanz mit Azobisisobutyronitril bei 60°C copoly-