

463. H. Staudinger und H. Machemer:
Über hochpolymere Verbindungen, 29. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-
Untersuchungen an Poly-styrol-Lösungen (II.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ wurde mitgeteilt, daß man durch Polymerisation von Styrol bei verschiedenen Temperaturen verschiedenartige Produkte erhält, und zwar entstehen bei höherer Temperatur bei über 200⁰ pulverisierbare Gläser, die, ohne zu quellen, niederviscose Lösungen geben, also hemi-kolloiden Charakter haben, während bei tiefer Temperatur zähe Gläser entstehen, die sich unter Quellung hochviscos lösen, also eukolloide, makro-molekulare Eigenschaften besitzen. Beide Gruppen sind nicht scharf getrennt, sondern sind durch Übergänge verbunden.

Bei tiefer Temperatur, also bei langsamer Polymerisation, bilden sich nach unserer Auffassung viel größere Moleküle, als bei höherer Temperatur. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei den Hemi-kolloiden³⁾ gemacht: wenn man Poly-inden und Poly-anethol rasch unter Erhitzen mit Katalysatoren polymerisiert, so entstehen niederermolekulare Produkte, als bei langsamer Polymerisation in der Kälte.

Die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen benutzen wir auch hier wie bei den Hemi-kolloiden als Maßstab zur Beurteilung der Durchschnittsmolekulargröße^{3a)}.

Es wurde in anderen Versuchsreihen weiter die Erfahrung gemacht, daß Sauerstoff so wie Oxydationsmittel die großen Moleküle abbaut⁴⁾. Deshalb erhält man bei Anwesenheit von Sauerstoff Polymerisate, deren Lösungen weniger viscos sind, als bei Sauerstoff-Ausschluß. Dabei wirken schon die geringsten Mengen Sauerstoff bei höherer Temperatur abbauend ein. Da Styrol autoxydabel ist und in ein Peroxyd übergeht, das bei der Polymerisation spaltend auf die langen Moleküle, ähnlich wie Benzopersäure, wirkt, so ist es notwendig, das Styrol unter Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluß mehrmals zu destillieren und unter völligem Sauerstoff-Ausschluß im Vakuum zu polymerisieren, wenn man sehr hochmolekulare Produkte erhalten will. Dabei wird das Styrol durch reinen Stickstoff in Bombenröhren übergedrückt, diese werden evakuiert zugeschmolzen und dann erhitzt⁵⁾.

Die Lösungen der unter peinlichem Luft-Ausschluß hergestellten Produkte sind sämtlich viel höher viscos, als die der bei gleicher Temperatur gewonnenen Polymerisate, bei deren Herstellung auf Luft-Ausschluß nicht peinlich Rücksicht genommen war, und deshalb betrachten wir sie als weit höher molekular. So hat ein nach dem neuen Verfahren bei 260⁰ polymeri-

¹⁾ 28. Mitteilung siehe voranstehend.

²⁾ vergl. B. **62**, 241 [1929], ferner Dissertat. S. Wehrli, Zürich 1926 und Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926.

³⁾ vergl. H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 934 [1929]; H. Staudinger u. M. Brunner, *Helv. chim. Acta* **12**, 972 [1929].
^{3a)} vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926].

⁴⁾ vergl. voranstehende Mitteilung.

⁵⁾ Die Röhren wurden in die erhitzten Bombenöfen eingeschoben.

siertes Produkt ungefähr die gleiche relative Viscosität, wie ein nach dem früheren Verfahren bei 130° hergestelltes Polymerisat (vergl. Tabelle I).

Tabelle I.

Polymersations- Temperatur	260°	240°	210°	190°	160°	150°	130°	115°	100°	75°	65° ⁶⁾
Relative Viscosität des älteren Produktes in 0,5-molarer Benzol- Lösung	—	1,5	—	1,9	2,1	—	3,0	4,0	—	9,3	—
Relative Viscosität des neuen Produkts in 0,5- molarer Benzol-Lösung	3,0	—	5,0	—	—	15,5	—	—	7,2	—	200

Härte, Elastizität und Molekülgröße.

Das Aussehen der neu hergestellten Produkte ist verschieden von dem der technischen Materialien, aber auch von dem der früher von Brunner und Wehrli hergestellten Produkte, die zwar in Kohlendioxyd-Atmosphäre⁷⁾ polymerisiert worden waren, bei denen aber bei der Destillation und beim Einfüllen des Styrols nicht auf völligen Luft-Ausschluß geachtet worden war. Die technischen Poly-styrole sind schwach gelbliche, nicht ganz durchsichtige, glasartige Massen; die von Brunner und Wehrli hergestellten Produkte sind weiß, glasartig, aber nicht völlig durchsichtig. Die unter peinlichem Luft-Ausschluß gewonnenen Polymerisate sind dagegen klare, völlig farblose Gläser. Die über 200° hergestellten, relativ niedermolekularen Polymerisate sind spröde und pulverisierbar, die bei tiefer Temperatur hergestellten makro-molekularen Produkte außerordentlich zäh, so daß sie zu den unzerbrechlichsten Gläsern gehören, die bisher gewonnen wurden⁸⁾.

Führt man die Polymerisation des Styrols nicht zu Ende, so erhält man bei tiefer Temperatur, bei 100° resp. 65°, außerordentlich zähe, kautschukartige Massen, die Quellungen von Polymeren in Monomeren darstellen, wie Stobbe und Posnjak schon nachgewiesen haben⁹⁾, bei höherer Temperatur dagegen klebrige Harze. Diese Beobachtung ist interessant, weil sie zeigt, daß elastische Eigenschaften nur bei sehr hochmolekularen Produkten auftreten, und zwar nicht bei reinen, sondern bei Quellungen derselben in niedermolekularen^{9a)}. Das reine makro-molekulare Poly-styrol wird erst bei 100° elastisch und geht in eine Quellung von hochmolekularem in niedermolekularem Produkt über. Das makro-molekulare Poly-styrol ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von sehr hochmolekularen und niedermolekularen Polymer-homologen. Bei tiefer Temperatur sind die zwischen-molekularen Kräfte zwischen den langen parallel gelagerten Molekülen so groß, daß das Produkt starr ist und einen festen Körper darstellt. Durch Temperatur-Erhöhung auf 100° werden die zwischen-molekularen Kräfte so weit überwunden, daß die Moleküle beweglich werden, und

⁶⁾ Ein in der Kälte unter völligem Luft-Ausschluß hergestelltes makro-molekulares Poly-styrol müßte noch weit höherviscose Lösungen geben; doch dauert die Polymerisation bei Zimmer-Temperatur sehr lange (vergl. 27. Mitteilung).

⁷⁾ Ob Kohlendioxyd die Polymerisation beeinflusst, muß noch studiert werden.

⁸⁾ Nach über halbjährigem Lagern haben diese Gläser bisher noch keine Veränderungen gezeigt.

⁹⁾ A. 371, 259 [1909].

^{9a)} Über analoge Verhältnisse beim Kautschuk wird später berichtet.

deshalb erhält das Produkt dieselben Eigenschaften, wie bei der Quellung des polymeren Styrols im Monomeren bei gewöhnlicher Temperatur.

Daß das bei Zimmer-Temperatur hergestellte makro-molekulare Polystyrol aus einem Gemisch Polymer-homologer besteht, in dem außer Makromolekülen auch noch relativ niedermolekulare Polystyrole enthalten sind, ließ sich dadurch zeigen, daß durch Umfällen oder Dialyse die niedermolekularen Produkte entfernt und so Polystyrole erhalten wurden, deren Lösungen eine höhere Viscosität aufwiesen, als das ursprüngliche Produkt. So wurde ein Polystyrol, das in 0.5-molarer Lösung die relative Viscosität 160 (bei 60 cm Druck) aufwies, 3-mal aus einer Benzol-Lösung umgefällt, und zwar derart, daß nur die schwerstlöslichen Anteile ausgefällt wurden. So konnte ein Produkt, dessen 0.5-mol. Lösung die relative Viscosität 640 aufwies, erhalten werden, das also eine sehr hohe Viscosität zeigte. Durch Dialyse einer Benzol-Lösung mittels eines Cella-Filters erhielt P. Garbsch aus einem Produkt, das in 0.1-mol. Benzol-Lösung die relative Viscosität 14 aufwies, ein Produkt, dessen Lösung die relative Viscosität 21 hatte.

Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Polymerisate gibt folgende Tabelle II.

Tabelle Nr. II.

Nr	Darstellungs-Bedingungen		Eigenschaften	Sinterungs-Temperatur ¹⁰⁾	Quellungs-vermögen in Benzol	Löslichkeit in	
	Temp.	Zeit				Äther	Benzol
1	260°	1 1/2 Stde.	sprödes Glas, sehr leicht pulverisierbar	ca. 140—150°	Lösg. ohne Quellung	leicht löslich	leicht löslich
2	260°	6 Stdn.	desgl.	ca. 140—150°	desgl.	leicht löslich	leicht löslich
3	210°	8 „	desgl.	ca. 140—150°	desgl.	löslich	leicht löslich
4	150°	12 „	zähes Glas, doch noch pulverisierbar	ca. 140—150°	etwas quellend	schwer löslich	löslich
5	100°	19 Tage	nicht zerreibbares, sehr zähes Glas	über 200°	quellend	unlöslich	löslich
6	100°	32 „	desgl.	über 200°	quellend	unlöslich	löslich
7	100°	53 „	desgl.	über 200°	quellend	unlöslich	löslich
8	65°	17 „	zähe, elastische Masse, noch nicht völlig polymerisiert	über 200°	stark quellend	unlöslich	löslich
9	65°	37 „	sehr zähes Glas, nicht mehr elastisch, aber noch etwas biegsam	über 200°	stark quellend	unlöslich	löslich
10	Styrol-Block A (Agfa), in der Kälte hergestellt		gelbliche, sehr zähe, glasartige Masse	ca. 200°	quellend	unlöslich	löslich

¹⁰⁾ Als Sinterungs-Temperatur wird diejenige bezeichnet, bei der die scharfen Kanten eines Splitters sich gerade zu verflüssigen beginnen.

Struktur-viscosität der homöopolaren Eukolloide = makro-molekulare Viscosität.

An einer Reihe von Beispielen wurde gezeigt¹¹⁾, daß bei Hemi-kolloiden mit steigendem Durchschnitts-Molekulargewicht die Viscosität der Lösung wächst. Aus dem bisherigen Zahlenmaterial ergibt sich noch kein gesetzmäßiger Zusammenhang. Die Aufstellung eines solchen ist erschwert, da es sich hier nicht um einheitliche Stoffe handelt, sondern um Gemische von Polymer-homologen. Gemische, die die gleiche relative Viscosität in gleich konzentrierter Lösung zeigen — also äquiviscose Stoffe —, brauchen deshalb nicht das gleiche Durchschnitts-Molekulargewicht zu besitzen; denn solche Gemische können ganz verschieden zusammengesetzt sein. Ein Gehalt an sehr kleinen Molekülen beeinflußt das Durchschnitts-Molekulargewicht sehr stark, macht sich aber in der Viscosität der Lösung nicht besonders bemerkbar, während ein Gehalt an sehr großen Molekülen die Viscosität sehr stark erhöht¹²⁾.

Gleiches gilt für die Makro-molekül-kolloide (Eukolloide), die wie gesagt, ebenfalls Gemische von Polymer-homologen darstellen. Bei diesen Kolloiden kommt noch eine weitere Schwierigkeit dazu, die es nicht möglich macht, aus der Viscosität der Lösung das Molekulargewicht zu bestimmen. Für derartige Lösungen gelten nicht die normalen Strömungs-Verhältnisse, wie schon für andere kolloide Lösungen lange bekannt ist, und worauf vor allem W. R. Heß¹³⁾ und E. Hatschek¹⁴⁾ aufmerksam gemacht haben, sondern sie zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Diese bestehen darin, daß die Ausfluß-Geschwindigkeit nicht proportional dem Druck zunimmt, sondern rascher wächst, so daß die unter Druck schneller ausfließende kolloide Lösung weniger viscos ist, als die langsam ausfließende¹⁵⁾. Mit zunehmender Ausfluß-Geschwindigkeit werden diese Abweichungen immer geringer; man darf also, worauf W. R. Heß hinweist, nur die relative Viscosität von Flüssigkeiten unter den Bedingungen vergleichen, unter denen sie den normalen Strömungs-Gesetzen gehorchen. Diese Abweichungen, die bei einer ganzen Reihe von Kolloiden, sowohl Assoziations-kolloiden, wie Seifen, als auch bei heteropolaren resp. koordinativen Molekül-kolloiden, wie Gelatine, Eiweiß, beobachtet worden sind und der Gegenstand vieler Untersuchungen waren¹⁶⁾, wurden von Wo. Ostwald als Struktur-viscosität¹⁶⁾ bezeichnet. Bei den genannten Kolloiden nahm man an, daß sich die einzelnen Kolloidteilchen z. B. zu kettenförmigen Gebilden strukturieren. In den Poly-styrol-Lösungen sind keine solchen Strukturierungen vorhanden, wie in der voranstehenden 27. Mitteilung nachgewiesen wurde. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz können deshalb hier nicht auf einer Strukturierung beruhen. Sie treten bei diesen Lösungen umso stärker hervor, je größere Moleküle in denselben enthalten sind. Um diesen Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Abweichungen der Viscosität der Lösung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu prüfen, wurden die bei verschiedener

¹¹⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926]; ferner H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, B. **62**, 241 [1929]; H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, *Helv. chim. acta* **12**, 934 [1929].

¹²⁾ vergl. *Helv. chim. Acta* **12**, 941 [1929].

¹³⁾ *Kolloid-Ztschr.* **27**, 1, 154 [1920]; Rothlin, *Biochem. Ztschr.* **98**, 34 [1919].

¹⁴⁾ *Kolloid-Ztschr.* **13**, 88 [1913].

¹⁵⁾ vergl. z. B. Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **47**, 176 [1929].

¹⁶⁾ Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **36**, 99 [1925].

Temperatur hergestellten Polymerisate in Ubbelohdes¹⁸⁾ Viscosimeter auf ihre Ausflußgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken (60, 30, 10 cm) und bei verschiedenen Konzentrationen geprüft. Dabei ergab sich, daß die Lösungen der relativ niedermolekularen, also bei höherer Temperatur hergestellten Poly-styrole noch dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen. Die Abweichungen treten umso stärker auf, bei je tieferer Temperatur die Poly-styrole hergestellt sind, also je größere Moleküle in den Lösungen enthalten sind. Sie sind dabei in hoher Konzentration viel stärker als in geringer, und sind in ganz verdünnten Lösungen auch bei makro-molekularen Produkten nicht mehr bemerkbar, vergl. Tabelle III (S. 2926/27), ferner auch die Tabellen VI und VII.

Da die niederviscosen hemi-kolloiden Poly-styrol-Lösungen vom Molekulargewicht ca. 10000 mit einer relativen Viscosität von 2.5 in einer 0.5-mol. Lösung keine Abweichungen zeigen, so müssen diese erst bei sehr großen Molekülen mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von weit über 20000 auftreten; denn 0.5-mol. Lösungen mit der relativen Viscosität 10 verhalten sich noch normal. Dagegen treten bei einer relativen Viscosität 4 in 0.1-mol. Lösung bei makro-molekularen Produkten schon Abweichungen ein.

Solche Untersuchungen wurden nicht nur in einem Lösungsmittel, in Benzol, sondern in den verschiedenartigsten ausgeführt, und es wurden in allen Fällen gleichartige Effekte beobachtet, doch ist die relative Viscosität der makro-molekularen Poly-styrole in verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleich. Sie ist z. B. in Essigester geringer als in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Darüber soll in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

Die Abweichungen, die die hochviscosen Lösungen des makro-molekularen Poly-styrols vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen, sind aber nicht etwa nur durch die hohe Viscosität der Lösung bedingt. Denn stellt man aus hemi-kolloiden Poly-styrolen sehr konzentrierte Lösungen her — ca. 5-fach bis 10-fach-molare —, so zeigen diese ungefähr die gleiche relative Viscosität, wie die ganz verdünnten 0.2—0.5-molaren Lösungen von makro-molekularen Poly-styrolen. Diese hochviscosen Lösungen der Hemi-kolloide zeigen aber zum Unterschied von den verdünnten äquiviscosen Lösungen der makro-molekularen Produkte keine oder nur geringe Abweichungen von dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Die relative Viscosität der hemi-kolloiden Lösungen ist also bei verschiedenen Drucken die gleiche, während die der makro-molekularen Poly-styrole druck-abhängig ist.

Tabelle IV

	Relative Viscosität	
	bei 60 cm Druck	bei 10 cm Druck
ca. 5-molare Benzol-Lösung eines hemi-kolloiden Poly-styrols, Mol.-Gew. ca. 2000. . .	12.3	12.6
0.2-molare Benzol-Lösung eines makro-molekularen Poly-styrols, bei 100° polymerisiert .	I. Präparat 10.4	11.8
	II. „ 10.2	11.8
	III. „ 9.0	11.6
ca. 10-molare Benzol-Lösung eines hemi-kolloiden Poly-styrols	I. Präparat 470	489
	II. „ 578	583
0.5-molare Benzol-Lösung eines makro-molekularen Poly-styrols, in der Kälte polymerisiert	520	1420

¹⁸⁾ vergl. L. Ubbelohde, Handbuch d. Chemie u. Technologie d. Öle, Bd. I, S. 340 [1908]; vergl. a. F. Kirchoff, Ztschr. Kolloidchem. 15, 31 [1914].

Ta-

Viscositäts-Messungen von Poly-styrol-Lösungen

Nr.	Darstellungs- Bedingungen		Relative Viscosität v. Benzol-Lösungen der Molarität					
			0.02		0.04		0.1	
	Temperatur	Zeit	bei 30 cm Druck	5 cm Druck	30 cm Druck	5 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck
1	260 ⁰	1½ Stdn.	1.1 ^{18a)}		1.2 ^{18a)}		1.4 ^{18a)}	
2	260 ⁰	6 Stdn.	1.1		1.2		1.3	
3	210 ⁰	8 „	1.1		1.3		1.6	
4	150 ⁰	12 „	1.3		1.4		2.4	
5	100 ⁰	19 Tage	1.6		2.2		4.2	4.6
6	100 ⁰	32 „	1.5		2.0	2.2	4.0	4.6
7	100 ⁰	53 „	1.5		2.4	2.6	3.9	4.3
8	65 ⁰	17 „	1.6		2.4	3.3	4.4	5.8
9	65 ⁰	37 „	1.7		2.4	2.8	4.6	6.6
10	Styrol-Block I in der Kälte hergestellt		1.5		2.7	3.3	4.4	4.7

Wir untersuchten noch die Viscosität verschiedener Flüssigkeiten und Lösungen unter den gleichen Bedingungen wie die Poly-styrol-Lösungen mit dem Resultat, daß auch sehr hochviscose Flüssigkeiten, wie Olivenöl und Ricinusöl oder Paraffinöl dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen. Ebenso verhalten sich hochviscose Lösungen von Harzen. Es handelt sich hier um Stoffe, die wie die Hemi-kolloide, aus relativ kleinen Molekülen aufgebaut sind. Abweichungen zeigen dagegen Lösungen von quellbaren Substanzen, wie von Nitro-cellulose und Kautschuk, die nach unserer Auffassung Makro-moleküle enthalten.

Tabelle V.

	Relative Viscosität	
	bei 60 cm Druck	bei 10 cm Druck
Aceton-Lösung von Nitro-cellulose (kalt gesättigt)	66	190
½-proz. Lösung von Rohkautschuk in Benzol .	10.3	21
Paraffinöl	242	250
Olivenöl	115	114
Ricinusöl	1230	1250
Konz. Lösung von Kolophonium in Terpentinöl .	54.6	56.6

Diese Untersuchungen lehren, daß eine Lösung, auch wenn sie sehr zahlreiche kleine Moleküle gelöst enthält und dadurch hochviscos ist, trotzdem noch die normalen Strömungs-Verhältnisse zeigt. Wenn aber sehr lange, fadenförmige Moleküle — Moleküle, die 1000-mal länger als breit sind — gelöst werden, dann wird auch in relativ verdünnter Lösung die normale Bewegung der Flüssigkeits-Moleküle behindert, und dies ist die wesentliche Ursache für die hohe Viscosität der Lösung. Die Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die darin besteht, daß die Viscosität einer solchen

^{18a)} Es wird nur eine Zahl angegeben, wenn die Lösung dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorcht, die Viscosität also bei verschiedenen Drucken gleich ist.

belle III.

in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen.

Relative Viscosität von Benzol-Lösungen der Molarität									
0.2		0.3		0.4		0.5		1.0	
60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck
	1.7 ^{18a)}		2.0 ^{18a)}		2.6 ^{18a)}		3.3 ^{18a)}		9.1 ^{18a)}
	1.6		1.9		2.5		3.0		7.4
	2.1		2.9		4.0		5.0		14
	4.1		6.0		10.2		15.5		58
10.4	11.8	21.4	25.8	40	47	85	106	—	—
10.2	11.8	19.2	24.2	38	45	78	93	—	—
9.0	11.6	19.0	24.2	33	42	72	88	—	—
11.0	15.4	26	36	44	67	135	190	—	—
17	28	40	66	89	131	208	281	—	—
11	14	22	29	48	67	90	126	—	—

Lösung geringer wird, je schneller die Flüssigkeit strömt, ist darauf zurückzuführen, daß die langen Fadenmoleküle, die in der ruhenden Flüssigkeit regellos gelagert sind, durch die strömende Flüssigkeit parallel geordnet werden, und so der Strömung weniger Widerstand leisten, als wenn sie ungeordnet sind¹⁹⁾.

Dabei ist für die Erklärung dieser Beobachtung einerlei, ob das Molekül eine einzelne lange Kette, ein Fadenmolekül, darstellt, oder einen sehr hochmolekularen Ring, bei dem die beiden Ringhälften parallel gelagert sind, wie es nach den Untersuchungen von J. R. Katz für vielgliedrige Ringe der Fall ist²⁰⁾. Ein solch hochmolekularer Ring ist gewissermaßen ein Doppelfaden. Derart sind die Poly-styrole und wohl sehr viele hochmolekulare Verbindungen konstituiert²¹⁾.

Um ein Bild zu gebrauchen, so kann man diese kolloiden Lösungen mit Wasser vergleichen, in dem mehr oder weniger lange, dünne Holzstäbe schwimmen. Bei kleinen Stäbchen wird die Strömung proportional dem Druck zunehmen, und dies entspricht den Verhältnissen in einer hemikolloiden Lösung. Sind aber außerordentlich lange und dünne Stäbe in dem Wasser enthalten, so behindern diese die Strömungs-Verhältnisse, aber diese Behinderung wird umso geringer werden, je schneller das Wasser strömt, da sich dann die Stäbe parallel lagern. Das Bild ist allerdings mangelhaft, da die gelösten Fadenmoleküle nicht starren Stäben entsprechen, sondern biegsamen Fäden. Weiter haben die Moleküle eine bestimmte Form, die je nach Anordnung der Atome in der Kette und je nach den Substituenten in dieser verschieden ist. Ferner gehen diese Moleküle eine lockere Verbindung mit dem Lösungsmittel ein, sie sind solvatisiert.

¹⁹⁾ In gleicher Weise können die anomalen Viscositäts-Erscheinungen von Assoziations-kolloiden erklärt werden.

²⁰⁾ vergl. J. R. Katz, Ztschr. angew. Chem. **42**, 828 [1929].

²¹⁾ H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson und S. Wehrli, Helv. chim. Acta **12**, 934 [1929].

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß die anomalen Viscositäts-Erscheinungen hier bei einem homöopolaren Makromolekül-kolloid nicht auf eine Strukturierung der Flüssigkeit, auf Aggregationen, zurückzuführen sind, sondern daß sie mit der Länge der Moleküle zusammenhängen.

Wir schlagen deshalb vor, diese Erscheinung als makro-molekulare Viscosität zu bezeichnen²²⁾. Hierdurch ist ein neues Unterscheidungs-Merkmal zwischen makro-molekularen (eukolloiden) und hemi-kolloiden Lösungen gegeben. Nur die letzteren gehorchen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, während die ersteren bei hoher Strömungs-Geschwindigkeit weniger viscos sind, als bei geringer. Gerade so wie es einen kontinuierlichen Übergang zwischen den hemi-kolloiden Verbindungen und den makro-molekularen gibt, so sind diese makro-molekularen Viscositäts-Erscheinungen mit den normalen durch Übergänge verbunden.

Es ist die weitere Aufgabe, an einfachen, übersichtlichen Modellen zu untersuchen, welche Eigentümlichkeiten koordinative Kolloid-moleküle und endlich heteropolare, wie z. B. die poly-acrylsäuren Salze, in Bezug auf das Hagen-Poiseuillesche Gesetz zeigen.

Abbau der polymer-homologen Poly-styrole.

Um den Abbau der Poly-styrole an ganz reinen Produkten genauer zu studieren, wurden die von uns hergestellten Polymerisate in Lösung und im festen Zustand auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Dabei wurde auf völligen Ausschluß von Luft geachtet, da sonst neben der Verkrackung ein oxydativer Abbau der Ketten erfolgt. Es wurden 5 ccm einer 0.5-molaren Lösung der verschiedenen Poly-styrole in Benzol in Supremax-Röhrchen unter völligem Luft-Ausschluß eingeschmolzen und 10 Stdn. auf 150⁰, 210⁰ und 260⁰ erhitzt. Dabei tritt, wie zu erwarten, ein Abbau ein, der bei den makro-molekularen Produkten besonders stark ist. Interessant ist dabei, daß nach 10-stdg. Erhitzen auf 260⁰ die Viscosität der Lösungen der verschiedenen Poly-styrole ungefähr gleich ist. Wir deuten dieses Resultat so, daß bei der hohen Temperatur ein starker Abbau der verschieden langen Moleküle eintritt, so daß schließlich Moleküle ungefähr der gleichen Größenordnung resultieren²³⁾ (vergl. Tabelle VI).

Die gleichen Beobachtungen wurden auch beim Abbau von Kautschuk und Guttapercha gemacht. Diese Stoffe, die in der Kälte ganz verschieden viscos Lösungen geben, liefern beim Cyclisieren in Tetralin-Lösung Abbauprodukte, deren Lösungen gleiche Viscosität zeigen. Also auch hier sind Moleküle der verschiedensten Dimensionen zu Bruchstücken der gleichen Größenordnung abgebaut worden²⁴⁾.

²²⁾ Wie weit damit die Verschiebungs-Elastizität zusammenhängt (vergl. R. Freundlich, *Capillarchemie*, II. Aufl., S. 742), darüber müssen noch besondere Versuche gemacht werden; vergl. *Kolloid-Ztschr.* **38**, 43 [1926].

²³⁾ Der Abbau ist hier in ungefähr dem gleichen Maße eingetreten, wie beim längeren Kochen in Tetralin-Lösung; vergl. voranstehende Arbeit.

²⁴⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A* **468**, 16 [1929].

Tabelle Nr. VI.

Erhitzungs-Versuche an $\frac{1}{2}$ -molaren Poly-styrol-Lösungen in Benzol²⁵⁾.

Poly-styrol, dargestellt		Relative Viscosität der $\frac{1}{2}$ -molaren Benzol-Lösung (20°), Hg-Druck 60 und 10 cm					
		der nicht er- hitzten Lösg.		der erhitzten Lösung			
				150°	210°	260°	
in	bei	60 cm Druck	10 cm Druck	10 Stdn. 60 cm Druck	10 Stdn. 10 cm Druck	10 Stdn. 60 cm Druck	10 Stdn. 10 cm Druck
6 Stdn.,	260°	3.0 ^{18a)}		2.7 ^{18a)}		2.3 ^{18a)}	
12 ..	150°	15.5		10.9		—	
19 Tagen,	100°	85	106	11.2		4.2	
32 ..	100°	78	93	14.9	15.4	4.7	
53 ..	100°	72	88	20.9	21.9	7.7	
37 ..	65°	208	281	50.1	55.8	9.4	
Poly-styrol-Block I, in der Kälte hergestellt		90	126	25.2	28.1	9.3	
Poly-styrol-Block II, in der Kälte hergestellt ²⁶⁾		160	425	18.0	18.8	7.3	
Poly-styrol-Block II, 3-mal um- gefällt ²⁷⁾		640	1360	64.4	77.6	12.9	13.6

Ganz unerwartete Resultate lieferte das Erhitzen der reinen Poly-styrole. Es wurden 0.3 g Poly-styrol in kleine Supremax-Röhrchen von 0.5 cm Durchmesser und 15 cm Länge im Vakuum eingeschmolzen, nachdem vorher das Rohr mit Stickstoff gefüllt war. Nach dem Erhitzen wurde in 10 ccm Benzol gelöst²⁸⁾. Beim Erhitzen auf 150 und 210° werden dieselben kaum abgebaut, zum Unterschied vom Erhitzen im gelösten Zustand; auch nach 10-tägigem Erhitzen im ungelösten Zustand geben die Produkte noch Lösungen, die ungefähr die gleiche Viscosität, wie die der nicht erhitzten Produkte haben (vergl. Tabelle VII).

Tabelle VII.

	Relative Viscosität der 0.2-molaren Lösung
Technisches, makro-molekulares Poly-styrol vor dem Erhitzen	370
nach 60-stdg. Erhitzen auf 130°	108
„ 60- „ „ „ 160°	85
„ 24- „ „ „ 187°	30
„ 24- „ „ „ 240°	1.8

²⁵⁾ Auch bei diesen Untersuchungen, wie bei denen der Tabelle V zeigt sich, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz mit zunehmender Verkrackung, also mit abnehmender Molekülgröße, immer mehr zurücktreten.

²⁶⁾ Dieses Produkt ist nicht ganz rein und wird deshalb stärker abgebaut als I.

²⁷⁾ Durch das Umfällen werden die niedermolekularen Anteile im makro-molekularen Poly-styrol entfernt und so ein Produkt besonders hoher Viscosität erhalten.

²⁸⁾ Eine solche Lösung wird als 0.3-molare bezeichnet; es sollte eigentlich 0.3 g in so viel Lösungsmittel gelöst werden, daß das Volumen nachher 10 ccm beträgt. Da aber das genaue Abwiegen dieser zähen Substanzen sehr schwer ist, so wurde *allgemein* so verfahren, daß eine entsprechende Menge abgewogen und dann die entsprechende Menge Lösungsmittel zugegeben wurde. Der dabei gemachte Fehler ist ganz unerheblich.

Ta-
Erhitzungsversuche

Poly-styrol, darge- stellt in bei		Relative Viscosität der Hg-Druck					
		der nicht erhitzten Lösg. bei		der erhitzten			
		60 cm Druck	10 cm Druck	150° 10 Stdn.		150° 10 Tage	
				60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck
6 Stdn.,	260°	1.9		1.9		2.0	
8 „	210°	2.9		2.9		1.3 ²⁹⁾	
12 „	150°	6.0		5.6		5.7	
3 Tagen,	100°	17.2	21.2	16.8	20.0	—	
19 „	100°	21.4	25.8	18.3	22.0	7.9	8.6
32 „	100°	19.2	24.2	18.4	20.5	3.3 ²⁹⁾	
53 „	100°	19.0	24.2	—		—	
17 „	65°	26	36	26.2	37.0	25.4	32.1
37 „	65°	40	66	33.8	46.1	24.8	37.0

Erhitzt man dagegen technische, makro-molekulare Poly-styrole, so tritt bei über 130° ein starker Abbau ein, wie schon in der früheren Arbeit mitgeteilt wurde, und wie sich in weiteren Versuchen bestätigte.

Dieser Abbau der technischen Produkte ist auf einen Gehalt an Peroxyden zurückzuführen. Bei Gegenwart von O₂ bilden sich, wie schon früher mitgeteilt, bei der Polymerisation neben Poly-styrolen hochmolekulare Peroxyde, die sich auch durch Umfällen nicht entfernen lassen.

Bei den ganz reinen Produkten tritt ein merklicher Abbau dagegen erst bei 260° ein, und es ist interessant, daß das bei 150° hergestellte, relativ niedermolekulare Produkt stärker abgebaut wird, als das bei 65° gewonnene, sehr hochmolekulare Poly-styrol. Dies weist darauf hin, daß ein Abbau nur dann eintritt, wenn das Produkt in der Hitze zusammenschmilzt. Dagegen werden die ganz reinen hochmolekularen Produkte, die sich erst bei hoher Temperatur verflüssigen, kaum verändert.

Nach den Versuchen mit reinen Polymerisaten (Tabelle VIII) sind also die makro-molekularen Poly-styrole im festen Zustand weit beständiger als im gelösten. Dies rührt nach unserer Auffassung daher, daß im festen, amorphen Zustand die langen Moleküle nicht die Beweglichkeit haben, wie im gelösten Zustand. Das Verkracken der langen Molekülfäden kann man mit dem Zerbrechen von Glasfäden vergleichen: wie ein einzelner Glasfaden viel zerbrechlicher ist, als wenn viele in einem Bündel zusammengefaßt sind, so werden einzelne Moleküle in Lösung viel leichter verkrackt, da sie dort einzeln im Lösungsmittel verteilt sind, als wenn sie dicht aneinander lagern,

²⁹⁾ Die stark abweichenden Resultate bei diesen Versuchen führen wir darauf zurück, daß beim Zuschmelzen der Röhren Luft eingetreten ist. Es entstanden hellgelbe Produkte, die schwachen Aldehyd-Geruch aufwiesen, alle anderen waren nach dem Erhitzen glasklare, farb- und geruchlose Produkte.

belle VIII.
an festen Poly-styrolen.

0.3-molaren Benzol-Lösung (20°)

60 und 10 cm

Lösung

210° 10 Stdn.		210° 10 Tage		260° 10 Stdn.		260° 10 Tage	
60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck	60 cm Druck	10 cm Druck
1.9		2.0		1.8		2.0	
2.6		2.7		2.7		2.6	
5.4		5.4		3.8		2.8	
14.0	15.8	13.8	15.8	5.0	6.4	2.1	2.4
18.3	21.2	14.0	16.8	7.4	7.7	8.7	8.9
17.6	19.6	16.5	18.0	16.6	12.7	11.2	12.5
15.4	17.4	11.8	13.8	11.2	12.4	4.9	5.1
24.3	31.0	17.4	23.3	9.0	9.6	1.5 ²⁰⁾	
32.8	42.4	22.8	30.4	20.0	23.4	17.0	18.8

wie das im festen Zustand der Fall ist.³⁰⁾ Bei den polymer-homologen Poly-styrolen wächst die Tendenz zum Zerfall weiter mit zunehmender Molekülgröße, also die Fadenmoleküle zerbrechen in Lösung umso leichter, je länger sie sind, gerade so wie die Zerbrechlichkeit eines Glasfadens mit wachsender Länge zunimmt.

Ganz gleiche Beobachtungen wurden auch bei den Poly-oxymethylen gemacht^{30a)}. Die langen Moleküle sind im festen Zustand beständig, während sie im gelösten Zustand, hauptsächlich im Gaszustand, sehr leicht zerfallen. Die Beständigkeit der sehr langen Poly-oxymethylen-Ketten im festen Zustand wurde darauf zurückgeführt, daß die langen Moleküle im Gitter eingebaut und so vor Zerfall geschützt sind. Da aber auch die amorphen Poly-styrole im festen Zustand sehr beständig sind, so zeigt sich, daß es für die Beständigkeit der langen Moleküle nicht wesentlich ist, ob sie in einem Kristallgitter eingebaut sind oder nicht. Dies beruht darauf, daß auch im amorphen Zustand die langen Moleküle nicht völlig regellos lagern, sondern daß sie parallel angeordnet sind. Diese amorphen Poly-styrole sind also wie kristallisierte, hochmolekulare Körper als feste Stoffe anzusprechen, da die langen Fadenmoleküle infolge der starken zwischen-molekularen Kräfte keine Beweglichkeit mehr aufweisen.

Mit abnehmender Molekülgröße wird die Beweglichkeit der Moleküle größer und deshalb die Verflüssigungs-Temperatur niedriger. Dieser interessante Übergang von Flüssigkeiten in amorphe feste Körper mit zunehmender Kettenlänge kann gerade in dieser Reihe gut verfolgt werden³¹⁾.

³⁰⁾ Ob bei intensiver mechanischer Behandlung von festem makro-molekularem Poly-styrol ein Zerreißen der fest aneinanderhaftenden Ketten stattfinden kann, und ob man so den Mastizierungsprozeß erklären darf, sollen weitere Versuche zeigen; man kann hier an reinem polymer-einheitlichem Material studieren, ob durch Mastizieren wie beim Kautschuk eine Abnahme der Viscosität der Lösung erfolgt. Beim Zerschlagen eines Diamanten werden ebenfalls normale Covalenz-Bindungen gesprengt.

^{30a)} vergl. A. 474, 166 [1929].

³¹⁾ vergl. die Tabellen B. 59, 3032 [1926].

Er zeigt sich auch beim Erhitzen der verschiedenen Poly-styrole (vergl. Tabelle VIII). Die relativ niedermolekularen Produkte verhalten sich bei hoher Temperatur wie Flüssigkeiten und werden verkrackt, während die hochmolekularen sich noch wie feste Körper verhalten und beständig sind.

Verhalten der polymer-homologen Poly-styrole gegen Brom.

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß ein makro-molekulares Poly-styrol in Lösung durch Brom stark abgebaut wird, was sich in einer starken Viscositäts-Verringerung bemerkbar macht. Wir untersuchten das Verhalten der verschiedenen polymer-homologen reinen Poly-styrole gegen Brom, und zwar setzten wir zu einer 0.5-mol. Lösung die gleiche Menge Brom, 3 Tropfen zu 10 ccm Lösung, unverdünnt zu. Der Abbau wurde durch Messen der Ausfluß-Geschwindigkeit unter 60 cm Druck verfolgt (vergl. Tabelle IX). Dabei zeigt sich, daß die relativ niedermolekularen Poly-styrole kaum durch Brom abgebaut werden. Diese Produkte haben, wie schon in der voranstehenden Arbeit ausgeführt, hemi-kolloiden Charakter. Bei den makro-molekularen Poly-styrolen der verschiedenen Herstellungsarten ergab sich das interessante Resultat, daß nach genügend langer Einwirkung von Brom die Viscosität der Lösung ungefähr gleich ist. Danach sind die Moleküle der verschiedensten Größe zu Bruchstücken der ungefähr gleichen Größenordnung abgebaut worden. Gleiches ergab sich auch beim Verkracken der Poly-styrole durch Erhitzen der Lösung auf 260° (vergl. Tabelle VI).

Aus beiden Resultaten darf man allerdings nicht folgern, daß dabei eine Aufspaltung von Micellen verschiedener Größe zu Bausteinen einheitlicher Größe, z. B. den Hauptvalenz-Ketten K. H. Meyers³²⁾, erfolgt sei, so nahe liegend diese Erklärung wäre. Sondern es findet ein Abbau von Makro-molekülen statt, denn nach den Versuchen, die in der folgenden Mitteilung beschrieben werden, kommt ein micellarer Aufbau für das Poly-styrol nicht in Betracht.

Tabelle Nr. IX.

Behandlung von 0.5-molaren Poly-styrol-Lösungen in Benzol mit Brom.

Poly-styrol, dargestellt		Relative Viscosität, gemessen bei 60cm Hg-Druck				
		der nicht bromierten Lösung	der bromierten Lösung, gemessen nach Stdn.			
in	bei			1/4	5	17
6 Stdn.,	260°	3.0	3.0	3	2.9	2.5
12 „	150°	15.5	14.6	12.5	11	9.7
19 Tagen,	100°	85	24	18	16	9.5
32 „	100°	78	50	18	15	8.5
53 „	100°	72	44	20	15	9.1
17 „	65°	135	81	19	14	9.0
37 „	65°	208	160	24	17	8.0
Styrol-Block II, 3-mal umgefällt		640	391	140	59	9.4

³²⁾ K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. 208, 1 [1929].