

226. H. Staudinger und W. Heuer: Über hochpolymere Verbindungen, 93. Mitteil.¹⁾: Über das Zerreißen der Faden-Moleküle des Poly-styrols.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 14. Mai 1934.)

I. Über den Abbau von Faden-Molekülen im festen Zustand.

Der Kautschuk wird beim Mastizieren stark verändert, was sich darin äußert, daß die Viscosität seiner Lösungen danach erheblich niedriger ist als vorher. Früher führte man diese Veränderungen auf eine Desaggregation von Kautschuk-Teilchen zurück²⁾. Ausgehend von ganz anderen Anschauungen über den Bau der Kolloidteilchen des Kautschuks³⁾, wurde von dem einen von uns angenommen, daß diese Veränderungen bei der Mastikation auf einem Abbau der Makro-moleküle des Kautschuks durch Oxydation beruhen⁴⁾. Die Änderungen, die der Kautschuk durch Mastikation erleidet, sind also nicht wie früher kolloid-physikalisch zu erklären⁵⁾, sondern chemisch, da sie auf einer Verkleinerung der Kautschuk-Moleküle beruhen. Diese Angaben sind in letzter Zeit vielfach bestätigt worden, z. B. durch F. H. Cotton und andere⁶⁾.

Nachdem jetzt erkannt wurde, daß die Moleküle des Kautschuks stab-förmige Gebilde sind, die sich etwa mit elastischen Glasfäden vergleichen lassen⁷⁾, liegt die Vermutung nahe, daß beim Mastizieren neben dem Abbau der Moleküle durch Sauerstoff auch ein mechanisches Zerreißen der langen Faden-Moleküle stattfinden kann⁸⁾. Wegen der enormen Sauerstoff-Empfindlichkeit des Kautschuks läßt sich aber nur schwer entscheiden, ob neben dem oxydativen Abbau auch ein mechanisches Zerreißen der Ketten beim Mastizieren stattfindet. Hierzu muß die Bearbeitung des Kautschuks unter strengstem Sauerstoff-Ausschluß durchgeführt werden⁹⁾.

¹⁾ 92. Mitteil.: Cellulose-Chem. **15**, 53 [1934]. 91. Mitteil.: Helv. chim. Acta **17**, 335 [1934].

²⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von Wo. Ostwald: Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. u. 10. Aufl., S. 263 [1927]; ferner C. Harries, Kolloid-Ztschr. **33**, 181 [1923]; B. **56**, 1048 [1923]. Die Beobachtung von Klein u. Stamberger, Kolloid-Ztschr. **35**, 362 [1924], daß mastizierter Kautschuk im Gegensatz zu nicht mastiziertem ultramikroskopisch auflösbar ist, dürfte ihre Erklärung wohl in dem Herinbringen von Verunreinigungen beim Mastizieren haben.

³⁾ vergl. H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922].

⁴⁾ H. Staudinger: Schweiz. Pat. 119027 vom 23. November 1925, ausgelegt 16. Februar 1927: Verfahren zur Mastizierung von Kautschuk dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen wird.

⁵⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von C. Harries über die Plastizierung des Kautschuks, B. **56**, 1050 [1923].

⁶⁾ F. H. Cotton, Transact. Rubber Ind. **6**, 501 [1931]; Fry u. Porritt, ebenda **3**, 203 [1927]; W. F. Busse, Industr. engineer. Chem. **24**, 140 [1932].

⁷⁾ vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 79.

⁸⁾ vergl. H. Staudinger, B. **63**, 926 [1930]; Van Rossem, Kolloidchem. Beihfte **10**, 129 [1919], ferner Bernstein, Kolloid-Ztschr. **12**, 193 [1913], führen die Veränderung beim Mastizieren auf eine Depolymerisation des Kautschuks zurück. Nur war damals der Begriff „Depolymerisation“ noch nicht klar umschrieben.

⁹⁾ Solche Mastizierungs-Versuche unter Luft-Ausschluß sind von Cotton, l. c., schon ausgeführt; aber es ist außerordentlich schwer, Kautschuk von Peroxyden vollständig zu trennen, und es ist immer zu beachten, daß nur sehr geringe Mengen von Sauerstoff notwendig sind, um einen Abbau der Kautschuk-Moleküle hervorzurufen; vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

Zur Entscheidung dieser Frage benutzten wir deshalb zunächst das hochmolekulare Poly-styrol, mit dem wir von jeher Modellversuche zur Lösung von Kautschuk-Fragen ausführten. Wenn bei der mechanischen Behandlung von hochmolekularen Poly-styrolen ein Abbau der Moleküle eintritt, dann kann dies nur auf ein mechanisches Zerreißen der Faden-Moleküle zurückgeführt werden, nicht aber auf einen oxydativen Abbau, da dieser Kohlenwasserstoff gegen Sauerstoff beständig ist. Zu den Versuchen benutzten wir Poly-styrole vom Durchschnitts-Molekulargewicht 163000 und 470000. Das erstere wurde durch Polymerisation von Styrol bei 60° hergestellt, das zweite war die höchste Fraktion eines bei 15–20° erhaltenen Polymerisates. Beide Produkte wurden mehrere Male aus Benzol-Lösung mit Methanol ausgefällt und so gereinigt. Sie besitzen ein faseriges Aussehen und sind äußerlich nicht voneinander zu unterscheiden¹⁰⁾.

Etwa 5 g dieser beiden Substanzen wurden in einer sehr gut wirkenden Kugelmühle (Inhalt etwa 300 ccm)¹¹⁾ längere Zeit mechanisch bearbeitet. Dabei wurde der Porzellandeckel der Mühle durch einen mit Bohrungen versehenen V2A-Stahldeckel ersetzt. So konnte die Mühle evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und auch während des Mahlens unter Stickstoff-Druck gehalten werden, um jeden Sauerstoff-Zutritt zu verhindern¹²⁾. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, um durch Viscositäts-Messungen in Tetralin bei 20° den Abbau verfolgen zu können¹³⁾.

Wie die folgenden Tabellen 1 und 2 zeigen, tritt bei der mechanischen Behandlung ein starkes Zerreißen der Faden-Moleküle ein¹⁴⁾.

Tabelle 1: Mechanischer Abbau eines Poly-styrols vom Mol.-Gew. 470000.

Dauer d. Mahlung	Gd-mol. der Lösung	η_{sp} bei 20° in Tetralin	η_{sp}/c	Mol.-Gew.
0 Stdn.	0.005	0.427	85.4	470000
4 „	0.005	0.205	41.0	228000
8 „	0.005	0.105	21.0	117000
12 „	0.01	0.155	15.5	86000
16 „	0.025	0.221	8.84	49000
20 „	0.025	0.132	5.28	29400
24 „	0.05	0.174	3.48	19300
28 „	0.05	0.122	2.44	13600
32 „	0.05	0.109	2.18	12100
38 „	0.05	0.098	1.96	10900

¹⁰⁾ Die beiden Produkte sollten Unterschiede in der Festigkeit aufweisen; doch wurden bisher Untersuchungen darüber noch nicht unternommen.

¹¹⁾ vergl. Chem.-Ztg. **20**, 196 [1932]. Zu beziehen ist diese Mühle (nach Bloch-Rossetti) von L. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg, Hauptstr. 5.

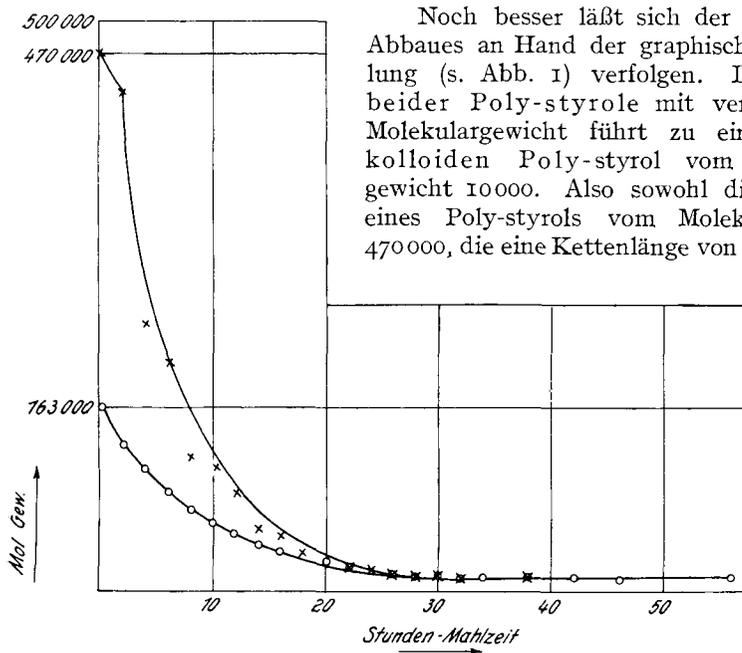
¹²⁾ Diese Vorsichtsmaßregel wurde angewandt trotz der Beständigkeit der Poly-styrole gegen Sauerstoff.

¹³⁾ Nach längerem Mahlen enthält das Poly-styrol etwas Porzellanstaub. Diese Menge ist aber so gering, daß bei den Messungen keine beträchtlichen Fehler dadurch eintreten. Deshalb wurde von einem Reinigen des Produktes nach dem Mahlen abgesehen.

¹⁴⁾ Parallel damit kann auch ein thermischer Abbau durch lokales Erhitzen beim Mahlen eintreten.

Tabelle 2: Mechanischer Abbau eines Poly-styrols vom Mol.-Gew. 163000.

Dauer d. Mahlung	Gd.-mol. der Lösung	γ_{sp} bei 20° in Tetralin	γ_{sp}/c	Mol.-Gew.
0 Stdn.	0.01	0.294	29.4	163 000
1 „	0.01	0.270	27.0	150 000
2 „	0.01	0.231	23.1	128 000
3 „	0.01	0.225	22.5	125 000
4 „	0.01	0.195	19.5	108 000
6 „	0.01	0.155	15.5	86 000
8 „	0.02	0.255	12.8	71 000
10 „	0.02	0.220	11.0	61 000
15 „	0.04	0.279	6.98	39 000
20 „	0.04	0.189	4.72	26 000
30 „	0.08	0.210	2.62	14 600
42 „	0.08	0.163	2.04	11 300
52 „	0.15	0.300	2.00	11 100
60 „	0.15	0.277	1.85	10 300



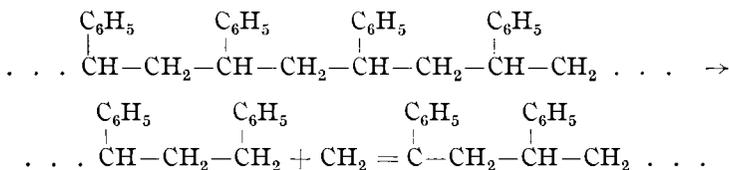
Noch besser läßt sich der Verlauf des Abbaues an Hand der graphischen Darstellung (s. Abb. 1) verfolgen. Der Abbau beider Poly-styrole mit verschiedenem Molekulargewicht führt zu einem hemikolloiden Poly-styrol vom Molekulargewicht 10000. Also sowohl die Moleküle eines Poly-styrols vom Molekulargewicht 470 000, die eine Kettenlänge von 12 000 Å be-

Abb. 1. Abbau von Poly-styrolen mit zunehmender Dauer des Mahlens.

sitzen, wie auch die Moleküle eines Poly-styrols vom Molekulargewicht 163 000 mit einer Kettenlänge von 4000 Å werden zu Molekülen mit einer Kettenlänge von etwa 250 Å zerrissen. Die hemikolloiden Moleküle dieser Größe werden unter den Versuchs-Bedingungen nicht weiter zerstört.

Die Moleküle von meso-kolloiden und eu-kolloiden Poly-styrolen sind nach diesen Versuchen leicht mechanisch zu zerreißen, und zwar umso leichter, je länger sie sind. Dies läßt sich durch einen Vergleich der Moleküle mit langen dünnen Stäben veranschaulichen; die Zerbrechlichkeit solcher Stäbe nimmt bei einer bestimmten mechanischen Beanspruchung mit steigender Länge zu; von einer bestimmten Größe ab werden jedoch die Stäbe bei dieser mechanischen Beanspruchung nicht mehr zerbrochen.

Eine derartige Lösung von Hauptvalenz-Bindungen erfolgt genau ebenso auch beim Zertrümmern eines Graphits oder Diamants. Welcher chemische Vorgang bei der Zertrümmerung eines Faden-Moleküls des Poly-styrols erfolgt, läßt sich dabei aber nicht entscheiden: es ist möglich, daß die Spaltung des Faden-Moleküls durch folgende Formel wiedergegeben werden kann:



Wir haben bisher keine Versuche gemacht, um Doppelbindungen, die in den verkrakten Poly-styrolen vorhanden sein müßten, durch Titration nachzuweisen, weil andere Versuche zeigten, daß der Nachweis von Doppelbindungen in hemi-kolloiden und eu-kolloiden Poly-styrolen sehr unsicher ist¹⁵⁾. Nach diesen Versuchen ist es wahrscheinlich, daß auch beim Mastizieren des Kautschuks neben dem oxydativen Abbau ein mechanisches Zerreißen der Kautschuk-Moleküle stattfindet. In weiteren Versuchen beabsichtigen wir, den mechanischen Abbau auch anderer hochmolekularer Verbindungen zu verfolgen¹⁶⁾.

II. Über den Abbau von Faden-Molekülen in Lösung.

Nach den Ergebnissen unserer Arbeiten¹⁷⁾ haben die Moleküle der Hochmolekularen nicht nur im festen Zustande, sondern auch in Lösung fadenförmige Gestalt; also auch die gelösten Faden-Moleküle sind mit elastischen, langen Stäben zu vergleichen und nicht etwa mit geknäulten und in ihrer Form leicht veränderlichen Gebilden, wie von einigen Autoren in der letzten Zeit angenommen wurde¹⁸⁾. Daher müssen die langen Stab-Moleküle auch in

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von A. Steinhofer.

¹⁶⁾ Es wurden, gemeinsam mit H. Scholz, Abbauprobe an Cellulose ausgeführt; diese mußten unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt werden, weil bei Gegenwart von Sauerstoff schon nach kurzem Mahlen Verkohlung eintritt. Nach 36-stdg. Mahlen ist Baumwoll-Cellulose ebenfalls zu einem Hemi-kolloid abgebaut.

¹⁷⁾ vergl. H. Staudinger, *Naturwiss.* **22**, 65 [1934].

¹⁸⁾ W. Haller, *Kolloid-Ztschr.* **56**, 258 [1931]: „Wo diese (besondere orientierende Kräfte, wie sie in gewachsenen und stark gedehnten Gelen wirksam sind) aber fehlen, in einfachen Gelen und Lösungen, ist es dagegen aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich, daß die Molekül-Fäden sich krümmen, aufwinden und auf diese Weise die verschiedensten Gestalten annehmen.“ Ferner W. Kuhn, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **161**, 440 [1932]: „Als wahrscheinlicher Zustand der gelösten hochmolekularen Stoffe ergibt sich das Bild von stark in sich verknäulten Fäden oder Faden-Bündeln.“

Lösung, z. B. durch eine stark turbulente Strömung zerbrechbar sein, ähnlich wie lange, dünne Holzstäbe in einem Wasserfall. Eine solche turbulente Strömung läßt sich dadurch erzielen, daß man Flüssigkeiten durch enge Düsen ausströmen läßt. Wie ließen 10 ccm von Tetralin-Lösungen zweier Poly-styrole von sehr hohem Molekulargewicht (Mol.-Gew. 610000 und 440000)¹⁹⁾ durch enge Platin-Düsen strömen und bestimmten nach mehrmaligem Durchfließen ihre Viscosität²⁰⁾. Die in der Tabelle 3 zusammengestellten Versuche zeigen, daß bei sehr hochmolekularen Produkten in Lösung bei turbulenter Strömung ein Zerreißen der Faden-Moleküle eintritt, und zwar ist auch hier wieder bei dem höchstmolekularen Produkt der Abbau besonders groß. Dieser Abbau geht bei beiden Produkten unter gleichen Bedingungen ungefähr bis zur gleichen Molekülgröße, nämlich zu einem Produkt vom Molekulargewicht etwa 350000. Ein Poly-styrol vom Molekulargewicht 300000 wird unter denselben Bedingungen nicht abgebaut.

Tabelle 3: Abbau von Poly-styrolen in Tetralin-Lösung durch turbulente Strömung.

0.005-gd.-mol. Lösung eines Poly-styrols vom Mol.-Gew. 610000				0.01-gd.-mol. Lösung eines Poly-styrols vom Mol.-Gew. 440000			
10 ccm strömten durch	η_r bei 20°	η_{sp} c, berech- net ²¹⁾	Mol.-Gew. ²²⁾	10 ccm strömten durch	η_r bei 20°	η_{sp} c, berech- net ²¹⁾	Mol.-Gew. ²²⁾
0-mal	1.706	110.0	610000	0-mal	2.15	79.5	440000
5-mal	1.683	107.0	600000	10-mal	2.10	77.0	430000
35-mal	1.550	90.0	500000	20-mal	2.06	75.0	415000
100-mal	1.406	69.0	380000	100-mal	1.99	71.2	394000

Dieser Abbau der höchstmolekularen Poly-styrol-Moleküle in turbulenter Strömung ist ein weiterer Beweis für die Starrheit der organischen Moleküle in Lösung²³⁾.

Auf die letzteren Versuche wurde der eine von uns (St.) durch ein Gespräch mit Prof. Gaede aufmerksam; derselbe teilte die Beobachtung

¹⁹⁾ Das Produkt vom Mol.-Gew. 610000 wurde durch Fraktionierung eines durch Polymerisation in der Kälte unter Stickstoff gewonnenen Polymerisates erhalten. Es ist bis jetzt das höchstmolekulare Produkt, das unter solchen Bedingungen erhalten wurde.

²⁰⁾ Das Platin-Blech hatte eine Dicke von 0.02 mm; der Durchmesser der Düsen betrug ungefähr 0.2 mm.

²¹⁾ Aus obigen η_r -Werten kann man hier nicht ohne weiteres die η_{sp}/c -Werte berechnen; denn die Viscosität dieser Lösungen ist eine zu hohe. Darum wird aus den η_r -Werten nach der Arrheniusschen Formel die spez. Viscosität einer 10-fach geringeren konzentrierten Lösung berechnet, und zwar nach der Formel: $\log \eta_r \cdot c = Kc$. Aus diesen Werten ergeben sich dann die obigen η_{sp}/c -Werte, die der Berechnung des Molekulargewichts zugrunde gelegt werden.

²²⁾ Mol.-Gew. = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_M} = \frac{\eta_{sp}}{c \times 1.8 \times 10^{-4}}$.

²³⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 79.

mit, daß die Viscosität von Serum-Lösungen beim Durchströmen durch enge Platindüsen sinkt, und fragte nach einer Erklärung dieses Phänomens. Diese Versuche wurden von uns bis jetzt noch nicht wiederholt. Es ist aber naheliegend, dieses Phänomen in der gleichen Weise zu erklären: daß durch turbulente Strömungen Eiweiß-Moleküle in Lösung abgebaut werden.

227. H. Staudinger und W. Heuer: Über hochpolymere Verbindungen, 94. Mitteil.¹⁾: Über ein unlösliches Poly-styrol²⁾.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsgr.]

(Eingegangen am 28. November 1933.)

I. Über begrenzt und unbegrenzt quellbare Poly-styrole.

Bekanntlich existiert neben einem kolloid-löslichen noch ein unlöslicher, nur quellbarer Kautschuk; sie werden als α - und β -Kautschuk unterschieden³⁾. Der α -Kautschuk geht beim Stehen in den β -Kautschuk über, und dieser Übergang ist scheinbar reversibel, da beim Mastizieren der Kautschuk wieder löslich wird. Man nahm deshalb an, daß diese Übergänge auf Veränderungen im micellaren Bau der Teilchen zurückzuführen seien. Bei der Unbeständigkeit des Kautschuks war es schwierig, in diese Verhältnisse einzudringen. Als aber nachgewiesen war, daß der lösliche Kautschuk aus Faden-Molekülen besteht, wurde angenommen, daß diese beim Übergang in unlöslichen Kautschuk zu 3-dimensionalen und daher unlöslichen Makro-molekülen verknüpft werden. Letztere können durch Abbau leicht wieder zerstört werden, wobei sich allerdings Faden-Moleküle von geringerer Länge, als sie der ursprüngliche Kautschuk besitzt, bilden; so entsteht ein löslicher, relativ niedermolekularer Kautschuk⁴⁾.

Für die Aufklärung der beschriebenen Umwandlungen war es wichtig, im Poly-styrol einen hochmolekularen Stoff zu besitzen, der in Lösung dieselben kolloiden Eigenschaften wie Kautschuk zeigt. Nur tritt infolge der gesättigten Natur der Faden-Moleküle des Poly-styrols weder beim längeren Lagern, noch beim Stehen der Lösungen an der Luft eine Veränderung ein, also weder eine Bildung von unlöslichem Poly-styrol, noch ein Abbau. Auch nach jahrelangem Stehen sind die Eigenschaften eines hochmolekularen Poly-styrols vom Molekulargewicht 500 000 noch unverändert dieselben; auch die Löslichkeit und ebenso die Viscosität der Lösungen ist dieselbe. Um so merkwürdiger war die Beobachtung, daß ein von der Technik zur Verfügung gestelltes monomeres Styrol beim Erhitzen auf 60—100° in ein hochmolekulares Poly-styrol-Glas übergang, das zum Unterschied von den früheren löslichen Poly-styrol-Sorten in allen Lösungsmitteln unlöslich und je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark quellbar war. Wurde dagegen

¹⁾ 93. Mitteil. vorstehend.

²⁾ vergl. unsere früheren Mitteilungen über das Poly-styrol im Buch von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 157. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ vergl. P. Bary, Revue gén. Caoutchouc **2**, Nr. 2, S. 5, Nr. 21, S. 3 [1926]; weiter P. Bary u. E. A. Hauser, Kautschuk **1928**, 97.

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **488**, 153 [1931]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 442.