

Die  $K_m$ -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens ist darnach etwas niedriger<sup>21)</sup> als die für Cellulose-acetate in *m*-Kresol, und zwar  $8 \times 10^{-4}$ . Berechnet man damit aus den Viscositäts-Messungen in Schweizer-Lösung die Polymerisationsgrade der Cellulosen, so stimmen diese mit denen der Cellulose-acetate überein (vergl. Tabelle 4).

Es wird durch diese Versuche an weiteren Beispielen gezeigt, daß man Cellulosen in polymer-analoge Derivate überführen kann. An diesen Makro-molekülen lassen sich also wie an den Molekülen niedermolekularer Produkte Umsetzungen ohne Veränderung des Kohlenstoff-Gerüsts vornehmen.

### 322. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 116. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über das begrenzt quellbare Poly-styrol.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 4. Juli 1935.)

#### 1) Einleitung.

Es ist eine merkwürdige Beobachtung auf dem Gebiet der hochmolekularen Verbindungen, daß Stoffe scheinbar gleicher Zusammensetzung sich ganz verschieden in Bezug auf Quellungsvermögen und Löslichkeit verhalten<sup>2)</sup>. Der eine von solchen Stoffen ist ein unbegrenzt quellbares Kolloid, das beim Quellen seine Form verliert und sich allmählich auflöst; ein anderer Stoff, der chemisch scheinbar keinen Unterschied von dem ersten zeigt, tritt als ein begrenzt quellbares Kolloid auf, behält beim Quellen seine Form und geht auch nach Zusatz von großen Mengen Lösungsmittel nicht in Lösung. Die Quellung kann dabei sehr beträchtlich sein und das Volumen auf das 50—100-fache des ursprünglichen anwachsen, ohne daß Lösung erfolgt, wie Abbildung 1 eines begrenzt quellbaren Poly-styrols zeigt.

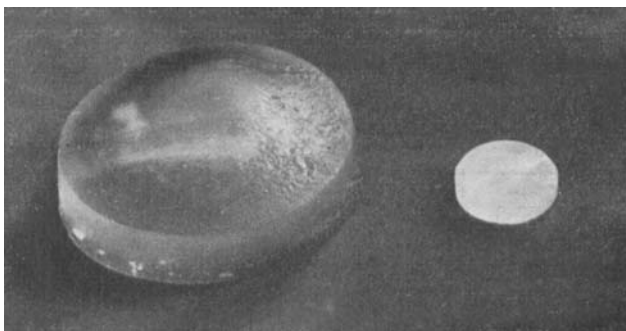


Fig. 1: Begrenzt quellbares Poly-styrol.

a) Poly-styrol gequollen in Benzol. b) das gleiche Poly-styrol in ungequollenem Zustand.

<sup>21)</sup> Danach sind die früheren Angaben der Molekulargewichte der Cellulose, die sich auf Viscositäts-Messungen in Schweizers Reagens gründen, um etwa 25% zu erhöhen, ein Fehler, der insofern nicht sehr ins Gewicht fällt, als es bei diesen Untersuchungen polymer-homologer Reihen vor allem darauf ankommt, die einzelnen Produkte nach steigendem Molekulargewicht einzuordnen. <sup>1)</sup> 115. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. die Monographie von J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. 9, 1 [1917]; Ergebn. exakt. Naturwiss. 3 u. 4 [1924, 1925].

Da zwischen löslichen und unlöslichen Kolloiden — z. B. zwischen löslichem und unlöslichem Kautschuk — sich analytisch keine Unterschiede nachweisen ließen, nahm man früher an, daß beide gleiche chemische Zusammensetzung besäßen, und daß das unterschiedliche Verhalten bei der Quellbarkeit auf kolloide Phänomene zurückzuführen sei. In der vorigen Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>3)</sup> konnte aber am Beispiel des Polystyrols gezeigt werden, daß begrenzt und unbegrenzt quellbare Kolloide Unterschiede im Bau der Makro-moleküle aufweisen, daß sie sich also chemisch unterscheiden, und zwar ist das unbegrenzt quellbare Poly-styrol aus Faden-Molekülen von reinem Poly-styrol aufgebaut, das begrenzt quellbare unlösliche Poly-styrol entsteht dagegen bei der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von geringen Mengen Divinyl-benzol. Durch letzteres werden die Faden-Moleküle des Poly-styrols zu 3-dimensionalen Makro-molekülen verkettet. Das unlösliche Poly-styrol ist also ein Misch-polymerisat aus Styrol und Divinyl-benzol. Die Mengen Divinyl-benzol, die die Veränderung in der Löslichkeit und der Quellung des Poly-styrols hervorrufen, sind dabei so gering, daß sie sich wegen des ähnlichen Baues der Grundmoleküle im fertigen Polymerisat analytisch nicht nachweisen lassen. Erst die Synthese gab über die Zusammensetzung des begrenzt quellbaren Polystyrols Aufschluß. In der folgenden Arbeit wurden diese Misch-polymerisate erneut untersucht und vor allem ihre Quellungs-Erscheinungen studiert.

## 2) Polymerisation von reinem Divinyl-benzol.

Zu den Versuchen benutzten wir ein von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, zur Verfügung gestelltes Divinyl-benzol, das größtenteils aus der *para*-Verbindung bestand, aber auch noch geringe Mengen Isomere enthielt, da das daraus hergestellte Tetrabromid keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Auch durch wiederholte Destillation ließ sich kein reines Produkt herstellen. Dieses Divinyl-benzol polymerisiert weit rascher als das Styrol. Ohne Zusatz von Anti-katalysatoren (Hydrochinon) polymerisiert es häufig bei mehrtägigem Stehen zu einer glasigen Masse; bei 100° ist die Polymerisation nach 1—2 Std. beendet, während reines Styrol bei gleicher Temperatur 2—3 Tage zur Polymerisation braucht. Geringe Verunreinigungen, hauptsächlich durch Peroxyde, die sich beim Stehen an der Luft bilden, können die Polymerisation noch beschleunigen. Das Poly-divinylbenzol entpolymerisiert erst bei höherer Temperatur als das Poly-styrol, und zwar bei etwa 400—450°, während das Poly-styrol schon bei 300—350° im Hochvakuum sich entpolymerisieren läßt. Die Entpolymerisation verläuft viel weniger glatt als die des Poly-styrols. Der größte Teil des Poly-divinylbenzols bleibt als bröckelige, spröde braune Masse im Kolben zurück.

Das Poly-divinylbenzol ist eine harte, glasige Masse, die wie das eukolloide Poly-styrol aussieht, nur unterscheidet es sich von diesem durch seine Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln. Weiter ist es zum Unterscheiden von eukolloidem Poly-styrol sehr spröde und läßt sich leicht pulverisieren. Ein eukolloides Poly-styrol-Glas ist dagegen wegen seiner außerordentlichen Zähigkeit nicht pulverisierbar. Es ist also bemerkenswert, daß die beiden Polymerisate, das Poly-divinylbenzol und das eukolloide Poly-styrol, trotz gleichen

<sup>3)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. 67, 1164 [1934].



spez. Viscosität ihrer grundmolaren Lösungen ist zwischen 3.8—7.6, also weit höher. Danach dürfte in dem Polymerisat tatsächlich ein Produkt mit stark verzweigten 3-dimensionalen Molekülen entsprechend obiger Formel vorliegen. Die Bildung noch höhermolekularer Divinyl-benzol-Polymerisate ist uns bisher nicht geglückt. Vermutlich sind die höhermolekularen Produkte unlöslich und scheiden sich als gallertige Massen aus.

### 3) Polymerisation von Styrol und Divinyl-benzol.

Es wurden nun Gemische von reinem Styrol und Divinyl-benzol in verschiedener Menge polymerisiert. Während man, wie gesagt, bei der Polymerisation von reinem Divinyl-benzol homogene Massen erhält, die das gleiche Aussehen wie die Polymerisate aus reinem Styrol haben, bilden sich bei der Polymerisation von Styrol und Divinyl-benzol bei gewissen Mischungsverhältnissen inhomogene Polymerisate, die z. T. aus glasigen Massen bestehen, z. T. aus weißen Krusten gebildet sind. Homogene Polymerisate entstehen nur, wenn sehr viel Divinyl-benzol mit wenig Styrol, oder sehr wenig Divinyl-benzol mit viel Styrol polymerisiert wird. Über die Polymerisation von verschiedenen Mischungen orientiert Tabelle 1<sup>5)</sup>.

Tabelle 1.

Aussehen und Quellung von Polymerisaten aus Styrol und Divinyl-benzol (3 Tage bei 100° polymerisiert).

Auf 1 Mol Divinyl-benzol kommen x Mole Styrol	Aussehen der Polymerisate	Ein Mol des homogenen Polymerisates nimmt bei der Quellung x Mole Benzol auf
1	homogen	1.2
5	etwa 10% weiße Kruste neben homogener Hauptmenge	1.6
10	verstärkte Krusten-Bildung	2.2
25	etwa 75% Kruste, geringer homogener Kern, nicht zu trennen	—
50	fast vollständige Entmischung	1.4
100	etwa 10% Kruste	3.8
200	ganz geringe Entmischung	6
1000	homogen	10.3

Die weißen, undurchsichtigen Krusten konnten von dem homogenen glasartigen Polymerisat in den meisten Fällen getrennt werden. Die Krusten weisen keine Quellungs-Erscheinungen auf, bestehen danach wesentlich aus Poly-divinylbenzol; die glas-artigen Massen zeigen dagegen Quellungs-Erscheinungen, und zwar umso stärkere, je weniger Divinyl-benzol im Gemisch

<sup>5)</sup> Die Versuche sind schwer reproduzierbar, da Spuren von Verunreinigungen den Polymerisations-Prozeß katalytisch beeinflussen. Das Aussehen der Polymerisate ändert sich weiter auch mit der Polymerisations-Temperatur. So entsteht bei der Polymerisation von 1 Mol Divinyl-benzol und 100 Molen Styrol bei 150° ein klares Glas, während bei 100° sich ein inhomogenes Polymerisat bildet. Bei 60° ist ein Polymerisat aus 1 Mol Divinyl-benzol und 1000 Molen Styrol inhomogen, während es bei 100° homogen ist.

vorhanden gewesen ist. Dieses Polymerisat besteht also aus Misch-polymerisaten des Styrols mit Divinyl-benzol.

Diese Beobachtungen lassen sich darauf zurückführen, daß Divinyl-benzol und Styrol verschieden rasch polymerisieren. In den Mischungen der beiden Komponenten tritt zuerst eine Polymerisation des reaktionsfähigen Divinyl-benzols ein. Das langsamer polymerisierende Styrol bildet dann weiter mit einigen Divinyl-benzol-Molekülen ein Misch-polymerisat, das sich getrennt abscheidet.

Ist dagegen die eine Komponente (Divinyl-benzol) in einem großen Überschuß der anderen Komponente (Styrol) gelöst, dann kann die in geringer Menge vorhandene Komponente nicht für sich allein polymerisieren, sondern es bildet sich nur ein Misch-polymerisat; in diesem Fall entstehen homogene Massen.

#### 4) Misch-polymerisate mit Ketten verschiedenen Polymerisationsgrades.

Wenn die in der Einleitung auf Grund der früheren Versuche<sup>6)</sup> wiedergegebene Auffassung über die Bildung des begrenzt quellbaren Poly-styrols zutreffend ist, dann muß ein Zusammenhang bestehen zwischen der Kettenlänge der Poly-styrol-Moleküle und der Menge des Divinyl-benzols, die zu ihrer Verknüpfung zu einem begrenzt quellbaren Poly-styrol nötig ist.

Bekanntlich ist es möglich, durch Polymerisation von reinem Styrol unter verschiedenen Bedingungen eine polymer-homologe Reihe von löslichen Poly-styrolen zu erhalten<sup>7)</sup>. Durch Polymerisation ohne Katalysatoren kann man je nach der Temperatur eu-kolloide oder meso-kolloide Poly-styrole erzielen. Bei Polymerisation mit Katalysatoren, z. B. Zinntetrachlorid, werden Hemi-kolloide gewonnen. Es ist nun zu erwarten, daß eine größere Menge Divinyl-benzol nötig ist, um diese hemi-kolloiden Poly-styrole in unlösliche Produkte überzuführen, als die Meso- und Eu-kolloide, da letztere viel längere Faden-Moleküle enthalten als erstere<sup>7a)</sup>.

Um dies zu prüfen, wurden zu monomerem reinem Styrol wechselnde Mengen von Divinyl-benzol zugesetzt und dieses Gemisch unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert. Jedesmal wurde unter gleichen Bedingungen auch reines Styrol polymerisiert und der Polymerisationsgrad des so erhaltenen löslichen Poly-styrols durch Viscositäts-Messungen bestimmt. Dann wurde für jede Polymerisations-Bedingung die geringste Menge Divinyl-benzol ermittelt, die notwendig ist, um das lösliche Poly-styrol in ein unlösliches zu verwandeln, also in ein Produkt, das beim Quellen seine Form noch vollständig beibehält. Die in Tabelle 2 niedergelegten Resultate bestätigen die Richtigkeit unserer Anschauung über die Bildung und den Bau der unlöslichen Poly-styrole als Misch-polymerisate.

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. **62**, 241, 2921 [1929]; H. Staudinger u. W. Heuer: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 157.

<sup>7a)</sup> Die Faden-Moleküle der hemi-kolloiden Poly-styrole haben eine Länge von etwa 20—250 Å, die der meso-kolloiden von etwa 250—2500 Å, die der eu-kolloiden von 2500— etwa 10000 Å.

Tabelle 2.

Kleinste Menge Divinyl-benzol, die bei Poly-styrolen verschiedenen Polymerisations-grades zur Bildung begrenzt quellbarer Produkte führt.

Reines Poly-styrol	Polymerisations-Bedingungen	$\eta_{sp}/c$ -Werte d. reinen Poly-styrols	Polymerisat.-Grad d. reinen Poly-styrols	Kettenlänge in Å	Begrenzt quellbare Polymerisate entstehen aus 1 Mol Divinyl-benzol + x Molen Styrol	%-Gehalt der Mischung an Divinyl-benzol
Hemi-kolloid	20-proz. Styrol-Lösung in Benzol. + 0.4% SnCl <sub>4</sub> bei 0° ..	0.54	30	75	1	55
	reines Styrol + 0.4% SnCl <sub>4</sub> bei 0° .....	1.3	70	175	6	17
Meso-kolloid	reines Styrol bei 200° .....	4.3	240	600	1000	0.1
	reines Styrol bei 150° .....	8.9	510	1275	7500	0.012
	reines Styrol bei 120° .....	15.1	840	2100	15000	0.006
Eu-kolloid	reines Styrol bei 100° .....	21.5	1200	3000	30000	0.003
	reines Styrol bei 80° .....	30.6	1700	4250	50000	0.002

Nur besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Menge des Divinyl-benzols, das zur Verknüpfung der Fäden notwendig ist, und der Länge ihrer Faden-Moleküle. Bei den eukolloiden Poly-styrolen sehr großer Kettenlänge ist die Menge des Divinyl-benzol-Zusatzes, die nötig ist, um das Poly-styrol unlöslich zu machen, außerordentlich gering. Wie nachher ausgeführt wird, bestehen diese unlöslichen Produkte nicht nur aus 3-dimensionalen Molekülen, sondern es sind lange Faden-Moleküle von löslichem Poly-styrol derartig mit den 3-dimensionalen Molekülen verfilzt, daß sie sich nicht herauslösen lassen. Diese Verfilzung ist bei hemi-kolloiden Produkten lange nicht in dem Maße möglich wie bei den Eukolloiden.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten ist die Feststellung, daß schon eine außerordentlich geringe Menge Divinyl-benzol ausreicht, um die Löslichkeits-Eigenschaften einer hochmolekularen Substanz grundlegend zu ändern. Ein so starker Einfluß geringer Mengen auf das physikalische und chemische Verhalten von Stoffen<sup>8)</sup> ist nur bei hochmolekularen Substanzen denkbar. Darum haben diese Versuche auch biologisches Interesse<sup>9)</sup>; denn sie können als Modell-Versuche

<sup>8)</sup> Am Beispiel der Poly-oxymethylene wurde bereits nachgewiesen, daß eine sehr geringe Menge einer Endgruppe das chemische Verhalten eines hochmolekularen Stoffes stark verändern kann; vergl. H. Staudinger u. Mitarbeiter, A. 474, 159 [1929].

<sup>9)</sup> vergl. 103. Mittel., Zangger-Festschrift [Verlag Rascher, Zürich 1934].

für bedeutsame Wirkungen kleiner Substanzmengen im biologischen Geschehen betrachtet werden.

### 5) Bildung von langkettigen Poly-styrol-Molekülen durch Divinyl-benzol-Zusatz.

Der Nachweis, daß das unlösliche Poly-styrol durch Divinyl-benzol-Zusatz entsteht, führt nun zu der weiteren Schlußfolgerung, daß sehr geringe Mengen Divinyl-benzol eine Verknüpfung von Faden-Molekülen des Poly-styrols zu längeren löslichen Molekülen hervorrufen müßten. Ist also der Divinyl-benzol-Zusatz nicht mehr zur Bildung eines unlöslichen Poly-styrols ausreichend, dann sollten die erhaltenen löslichen Poly-styrole höhermolekular sein als Poly-styrole, die aus reinem Styrol unter gleichen Bedingungen hergestellt sind, sie müßten also höherviscose Lösungen als die unter gleichen Bedingungen hergestellten Poly-styrole liefern. Es wurde deshalb reines Styrol mit verschiedenen Zusätzen Divinyl-benzol polymerisiert und die Menge desselben jedesmal so gering bemessen, daß gerade noch lösliche Poly-styrole entstanden. In sehr verdünnter Lösung wurde dann die spez. Viscosität dieser Polymerisate bestimmt und daraus die Viscosität einer grundmolaren Lösung ( $\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(10.4\%)$ ) berechnet. Nach der folgenden Tabelle 3 geben in allen Fällen die bei Zusatz von Divinyl-benzol erhaltenen löslichen Poly-styrole höherviscose Lösungen als die unter gleichen Bedingungen erhaltenen reinen Poly-styrole.

Tabelle 3.

Vergleich der  $\eta_{sp}/c$ -Werte der löslichen divinylbenzol-haltigen Polymerisate mit denen der zugehörigen reinen Poly-styrole.

$$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(10.4\%).$$

% -Gehalt der Polymerisate an Divinyl-benzol	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Styrol	Polymerisiert mit SnCl <sub>4</sub> bei 0°	$\eta_{sp}/c$ -Werte von Poly-styrolen, hergestellt durch Erhitzen:			
			1 Tag auf 200°	1 Tag auf 150°	2 Tage auf 120°	3 Tage auf 100°
0	reines Styrol	0.90	4.3	8.9	15.1	21.5
0.001	100000					21.5
0.002	50000					28.6
0.0025	40000					<b>41.6</b>
0.0033	30000					
0.005	20000			9.0	16.0	
0.0066	15000				<b>19.8</b>	
0.01	10000		4.2	<b>16.8</b>		
0.02	5000		4.2			
0.04	2500		<b>5.9</b>			
8	12	1.03	Gebiet der begrenzten Quellung			
17	6	1.6				
33	3	<b>2.24</b>				

Ein außerordentlich geringer Zusatz von Divinyl-benzol bewirkt also die Bildung von Poly-styrolen, die fast die doppelte Viscosität wie das entsprechende Polymerisat aus reinem Styrol haben. Auch diese Beobachtung dürfte für die Biologie von Interesse sein; denn sie zeigt, daß die Viscosität

der Lösung eines löslichen Kolloids durch einen geringen Zusatz eines moleküle-verknüpfenden Stoffes außerordentlich stark verändert werden kann<sup>10)</sup>.

### 6) Über den Gehalt von löslichem Poly-styrol in begrenzt quellbaren Misch-polymerisaten.

Die Misch-polymerisate, die aus Styrol mit einem möglichst geringen Zusatz von Divinyl-benzol hergestellt sind, und die sehr stark quellen, enthalten wechselnde Mengen von löslichen Poly-styrolen, die bei der Quellung herausgelöst werden. In verschiedenen solch unlöslichen Poly-styrolen wurde die Menge der löslichen Anteile bestimmt, weiter wurde durch Viscositätsmessungen der Polymerisationsgrad dieser herausgelösten Poly-styrole ermittelt und mit dem eines löslichen reinen Poly-styrols, das unter gleichen Bedingungen durch Polymerisation von reinem Styrol gewonnen war, verglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Vergleich der  $\eta_{sp}/c$ -Werte von reinem Poly-styrol mit den Poly-styrolen, die aus begrenzt quellbaren Polymerisaten extrahiert wurden.

1	2	3	4	5	6	
					$\eta_{sp}/c$ -Wert	Polymerisat.-Grad
Polymerisations-Temperatur	$\eta_{sp}/c$ des reinen Poly-styrols	Polymerisat.-Grad des reinen Poly-styrols <sup>10a)</sup>	Auf 1 Mol Divinyl-benzol kommen x Mole Styrol	Menge des lösl. Poly-styrols in %, die aus dem begrenzt quellbar. Polymerisat extrah. wurde	Extrahiert. lösl. Poly-styrol	
80°	30.6	1700	20000	27	10.8	600
80°	30.6	1700	30000	40	18.0	1000
80°	30.6	1700	40000	50	23.4	1300
100°	21.5	1200	10000	20	10.8	600
100°	21.5	1200	20000	39	14.0	780
100°	21.5	1200	30000	64	18.0	1000
150°	8.9	510	7500	40	7.2	400

Aus dem Vergleich der Spalten 2 und 6 der Tabelle 4 geht hervor, daß die aus dem unlöslichen Poly-styrol extrahierten Anteile an löslichem Poly-styrol einen kleineren  $\eta_{sp}/c$ -Wert haben als die reinen Poly-styrole, die unter gleichen Bedingungen hergestellt sind. Der Polymerisationsgrad dieser Produkte ist also geringer und kann halb so groß oder noch kleiner sein.

<sup>10)</sup> Hier handelt es sich nur um homöopolare Molekül-Kolloide; bei heteropolaren Molekül-Kolloiden beeinflusst eine Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Schwarmbildung zwischen den Faden-Ionen, und dies ruft sehr erhebliche Viscositäts-Änderungen hervor; vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose [Verlag Springer, Berlin 1932], S. 363.

<sup>10a)</sup> Berechnet aus  $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ ;  $K_m = 1.8 \cdot 10^{-4}$ . Polymerisationsgrad =  $M/104$ ; 04 = Molgewicht des Styrols.



Diese Beobachtung ist so zu deuten, daß sich die kürzeren Faden-Moleküle aus der verfilzten Masse der 3-dimensionalen Moleküle leichter herauslösen als die langen.

Die Versuche zeigen ferner, daß bei schwächerer Verknüpfung der Faden-Moleküle, also bei geringem Divinyl-benzol-Zusatz, der Anteil des löslichen Poly-styrols größer ist als bei stärkerer. Die hier extrahierten Anteile haben außerdem ein größeres Durchschnitts-Molekulargewicht als die Poly-styrole, die aus dem stark verknüpften unlöslichen Produkt extrahiert wurden. Bei schwächerer Verknüpfung sind also auch größere Moleküle noch aus dem „Geflecht“ der 3-dimensionalen Moleküle herauszulösen.

#### 7) Verhältnis von Divinyl-benzol zu Poly-styrol.

Im 4. Abschnitt dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß die Menge Divinyl-benzol, die notwendig ist, um ein begrenzt quellbares Misch-polymerisat zu erzeugen, umso geringer ist, je höhermolekular das Poly-styrol selbst ist. Da dieses begrenzt quellbare Misch-polymerisat durch Verknüpfung der einzelnen Faden-Moleküle des Poly-styrols durch Divinyl-benzol-Moleküle entsteht, so sollte man annehmen, daß je Mol Poly-styrol mindestens ein Mol Divinyl-benzol nötig ist, um eine Verknüpfung mit einem weiteren Faden-Molekül zu erreichen. Wir hofften anfangs, so eine Molekulargewichts-Bestimmung der Poly-styrole auf chemischem Wege erreichen zu können, dadurch daß wir die Menge Divinyl-benzol ermittelten, die bei der Polymerisation des Styrols gerade notwendig ist, um ein unlösliches Misch-polymerisat zu erzeugen. Wir polymerisierten also reines Styrol unter den gleichen Bedingungen wie Styrol-Divinyl-benzol-Gemische mit einem solchen Gehalt an Divinyl-benzol, daß gerade ein begrenzt quellbares Misch-polymerisat entstand. Die Kettenlänge des aus dem reinen Styrol gebildeten Polymerisats wurde dann durch Viscositäts-Messungen bestimmt, und es wurde weiter angenommen, daß im Misch-polymerisat Ketten ungefähr gleicher Größe vorliegen, die nur durch Divinyl-benzol verknüpft sind. Schon die in Tabelle 2 angegebenen Versuche beweisen, daß keine direkte Proportionalität zwischen der Kettenlänge der Poly-styrol-Moleküle und dem Divinyl-benzol-Gehalt bei den begrenzt quellbaren Misch-polymerisaten besteht. Berechnet man nun, wie es in der folgenden Tabelle 5 geschieht, die Menge der Poly-styrol-Moleküle, die auf, 1 Molekül Divinyl-benzol in begrenzt quellbaren Misch-polymerisaten kommen, so ersieht man aus der Spalte 5, daß diese Zahl eine sehr erhebliche sein kann. Bei dieser Berechnung muß allerdings berücksichtigt werden, daß diese Misch-polymerisate wechselnde Mengen von löslichem Poly-styrol enthalten; dieser Anteil ist in der Spalte 6 angegeben. Zieht man diese extrahierte Menge Poly-styrol von dem ursprünglich angewendeten Misch-polymerisat ab, so kommt immer noch, wie Spalte 7 zeigt, eine erhebliche Anzahl Poly-styrol-Moleküle auf ein Molekül Divinyl-benzol; eine Molekulargewichts-Bestimmung der Poly-styrole auf diesem Weg, die zur Kontrolle der viscosimetrischen Molekulargewichte von Bedeutung gewesen wäre, ließ sich also nicht durchführen. Die Überführung der löslichen Poly-styrole durch sehr kleine Mengen Divinylbenzol in begrenzt quellbare Produkte bildet lediglich einen Beweis für das Vorliegen von langen, fadenförmigen Molekülen, ohne daß man aber aus dem Divinyl-benzol-Gehalt genaue Aussagen über deren Länge machen könnte.

Tabelle 5.

Bestimmung der Anzahl der Mole Poly-styrol, die durch ein Mol Divinyl-benzol gebunden werden.

1	2	3	4	5	6	7
Polymerisations-Temperatur in °	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Styrol	$\eta_{sp}/c$ -Werte von reinem Poly-styrol	Polymerisations-Grad des reinen Poly-styrols	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Poly-styrol (aus Spalte 2 u. 4 berechnet)	Menge an löslichem Poly-styrol in %, die aus dem Polymerisat extrahiert werden kann	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Poly-styrol nach Berücksichtigung der extrahierten Menge Spalte 6
120	1000	15.1	840	1.2	—	1.2
150	1000	9.0	500	2	—	2.0
60	10000	63.0	3500	3	—	3.0
60	20000	63.0	3500	6	10	5.2
80	10000	30.6	1700	6	10	5.4
100	10000	21.6	1200	8	19	6.7
60	30000	63.0	3500	9	19	7.0
150	5000	9.0	500	10	23	7.7
60	40000	63.0	3500	11	23	8.8
120	10000	15.1	840	12	27	8.8
80	20000	30.6	1700	12	27	8.6
150	7500	9.0	500	15	40	9.0
100	20000	21.6	1200	16	40	10.0
80	30000	30.4	1700	18	40	10.8
80	40000	30.4	1700	24	50	11.7
100	30000	21.6	1200	25	64	9.0
80	50000	30.4	1700	30	65	10.5

R. Signer und H. Gross haben mittlerweile das Molekulargewicht einer Reihe von Poly-styrolen nach der Svedbergschen Methode mittels der Ultrazentrifuge bestimmt<sup>11)</sup>. Die so ermittelten Molekulargewichte sind mindestens doppelt so hoch wie die viscosimetrisch erhaltenen. G. V. Schulz<sup>12)</sup> konnte im hiesigen Laboratorium durch osmotische Versuche diesen Befund bestätigen. Aber auch bei der Berücksichtigung dieser Tatsache ergeben sich keine einfachen Zusammenhänge zwischen dem Divinyl-benzol-Gehalt der Misch-polymerisate und der Molekülgröße der löslichen Poly-styrole, sondern es kommen auch dann auf 1 Divinyl-benzol-Molekül immer noch mehrere Poly-styrol-Moleküle in den Misch-polymerisaten<sup>12a)</sup>. In den begrenzt quellbaren Poly-styrolen sind danach nicht alle Poly-styrol-Moleküle durch Divinyl-benzol-Brücken verbunden, sondern es sind die 3-dimensionalen Moleküle des Misch-polymerisates mit den einfachen Faden-Molekülen des Poly-styrols stark verfilzt. Infolge dieser Verfilzung lassen sich die Faden-Moleküle des löslichen Poly-styrols nicht mehr vollständig herauslösen.

<sup>11)</sup> R. Signer u. H. Gross, *Helv. chim. Acta* **17**, 59, 335, 726 [1934].

<sup>12)</sup> Über diese Versuche wird demnächst berichtet.

<sup>12a)</sup> Allerdings muß man noch berücksichtigen, daß, wie in Abschnitt 6 ausgeführt, die extrahierten Poly-styrole einen geringeren Polymerisationsgrad besitzen als das reine Poly-styrol, so daß der Rest höhermolekular sein muß. Berechnungen lassen sich vorläufig darüber noch nicht anstellen.

### 8) Quellungs-Versuche mit unlöslichen Divinyl-benzol-Styrol-Misch-polymerisaten.

Es wurden homogene glasartige Misch-polymerisate aus Divinyl-benzol und Styrol verschiedener Zusammensetzung und Herstellung bei Zimmer-Temperatur (20°) mit Benzol so lange gequollen, bis keine Volumen-Vergrößerung der gequollenen Massen mehr eintritt. Dieses war bei Verwendung von kleinen Zylindern von etwa 1 cm Durchmesser und  $\frac{1}{2}$  cm Höhe nach ungefähr 5-tägigem Stehen der Fall<sup>13)</sup>. In dem gequollenen Gel wurde die Menge des bei der Quellung aufgenommenen Benzols direkt durch Wägen bestimmt, und die Volumen-Vergrößerung  $V_2 - V_1/V_1$  der Polymerisate bei der Quellung ermittelt; ferner wurde berechnet, wieviel Benzol-Moleküle von einem Grund-Molekül Styrol bei der Quellung aufgenommen werden (vergl. Spalte 6 und 7 der Tabelle 6). Bei diesen Berechnungen muß natürlich

Tabelle 6.

Quellungen von Misch-polymerisaten aus Styrol und wechselnden Mengen Divinyl-benzol in Benzol.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. des Versuches	Polymerisations-Temperatur und -Dauer	Auf 1 Mol Divinyl-benzol kommen x Mole Styrol	Polymerisat.-Grad des reinen Styrols	Aus dem Polymerisat extrahierbare Polystyrol-Menge in %	Volumen-Vergrößerung $V_2 - V_1/V_1$ bei der Quellung	1 Grundmol Styrol nimmt bei der Quellung x Mole Benzol auf
1		10000	3500	Spuren	7.6	9
2	60°	20000		10	11.2	13.3
3	2 Monate	30000		19	15.6	18.6
4		40000		23	19.1	22.6
5		10000	1700	10	12.2	14.4
6	80°	20000		27	26.2	31
7	14 Tage	30000		40	50.4	59.5
8		40000		50	78.0	92
9		50000		65	181	213
10		1000	1200	Spuren	8.5	10
11	100°	10000		19	15.7	18.5
12	3 Tage	20000		40	48.9	58
13		30000		64	220	260
14	120°	1000	840	Spuren	4.7	5.4
15	1 Tag	10000		27	24.5	29
16		100	500	Spuren	1.2	1.5
17	150°	1000		„	6.0	7.1
18	4 Stdn.	5000		23	16.0	19
19		7500		40	46.3	54.6
20	200°	100	240	—	1.5	1.8
21	2 Stdn.	1000		—	15.1	17.8

<sup>13)</sup> Zur Herstellung solcher runden zylindrischen Stücke wurden die Misch-polymerisate in Bomben-Röhren bereitet und die so erhaltenen langen Zylinder in kleine Stücke aufgeteilt.

berücksichtigt werden, daß bei der Quellung aus den Misch-polymerisaten verschiedener Zusammensetzung verschiedene Mengen von löslichem Polystyrol extrahiert werden (vergl. Spalte 5 der Tabelle 6).

Der Zusammenhang zwischen Quellungsgrad  $V_2 - V_1/V_1$  und dem Divinyl-benzol-Gehalt geht deutlich aus der graphischen Darstellung (vergl. Fig. 2) hervor. Diese graphische Darstellung zeigt, wie die Quellung der verschiedenen Misch-polymerisate mit fallendem Divinyl-benzol-Gehalt ansteigt. Je weniger also die Poly-styrol-Ketten verknüpft sind, umso stärker kann ein Produkt quellen. Beim weiteren Sinken des Divinyl-benzol-Gehaltes geht ein begrenzt quellbares Misch-polymerisat in ein Produkt über, das beim Quellen seine Form nicht mehr beibehält; schließlich entstehen bei äußerst geringem Divinyl-benzol-Gehalt lösliche Misch-polymerisate, wie sie in Kapitel 4 beschrieben sind.

Ordnet man die verschiedenen Misch-polymerisate ungeachtet ihrer verschiedenen Herstellungsart, also des Divinyl-benzol-Gehaltes der Styrol-Divinyl-benzol-Mischungen und des Polymerisations-Grades der reinen Polystyrole, nach steigendem Quellungsgrad an (vergl. Tabelle 7), so kommt man zu dem weiteren Ergebnis, daß die Quellung eine umso erheblichere ist, je mehr extrahierbare Anteile ein solches Misch-polymerisat enthält (vergl. Spalte 6 und 8). Durch das Herauslösen der löslichen Anteile wird gewissermaßen ein Misch-polymerisat aufgelockert, und es können in diesem Fall größere Mengen von Lösungsmitteln in die verfilzte Masse von 3-dimensionalen Makro-molekülen und Faden-Molekülen eindringen.

Tabelle 7.

Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Gehalt an löslichem Poly-styrol.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. des Versuches von Tab. 6	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Styrol	Polymerisat-Grad des reinen Polystyrols	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Polystyrol ohne Berücksichtigung der extrahiert. Menge	1 Mol Divinyl-benzol kommt auf x Mole Polystyrol nach Berücksichtigung der extrahiert. Menge	Menge an löslichem Polystyrol in %, die aus dem Polymerisat extrahiert werden kann	Auf 1gd-mol Styrol kommen x Mole Benzol nach Berücksichtigung der Extraktion	Volumen-Vergrößerung $V_2 - V_1/V_1$ bei der Quellung
14	1000	840	1.2	1.2	—	5.4	5.1
17	1000	500	2	2	—	7.1	6.0
1	10000	3500	3	3	—	9	7.6
2	20000	3500	6	5.4	10	13.3	11.2
5	10000	1700	6	5.4	10	14.4	12.2
11	10000	1200	8	6.7	19	18.5	15.7
3	30000	3500	9	7.3	19	18.6	15.6
18	5000	500	10	7.7	23	19	16
4	40000	3500	11	8.5	23	22.6	19.1
15	10000	840	12	8.8	27	29	24.5
6	20000	1700	12	8.8	27	31	26.2
19	7500	500	15	9	40	54.6	46.3
12	20000	1200	16	9.7	40	58	48.9
7	30000	1700	18	10.8	40	59.5	50.4
8	40000	1700	24	12	50	92	78.0
13	30000	1200	25	9	64	260	220
9	50000	1700	30	10.5	65	213	181

Der Quellungsgrad der begrenzt quellbaren Poly-styrole hängt danach wesentlich von der Größe der Verknüpfung der Poly-styrol-Ketten durch Divinyl-benzol-Brücken ab und ist unabhängig von der Kettenlänge der Poly-styrole. Dieses zeigt die graphische Darstellung in Fig. 3, bei der die Volumen-Vergrößerung  $V_2 - V_1/V_1$  bei der Quellung in Abhängigkeit von der Zahl der Divinyl-benzol-Brücken, die auf 1 Poly-styrol-Molekül entfallen, aufgetragen ist. Man sieht daran, daß mit abnehmender Verknüpfung der Poly-styrol-Ketten die Quellungs-fähigkeit der Misch-polymerisate zunimmt.

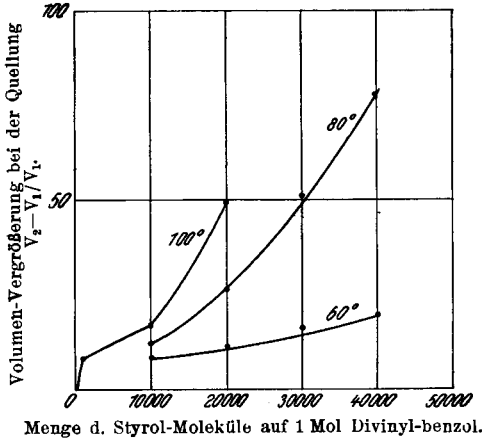


Fig. 2: Abhängigkeit des Quellungs-Grades dreier Misch-polymerisate (hergestellt bei 60°, 80° und 100°) vom Divinyl-benzol-Gehalt.

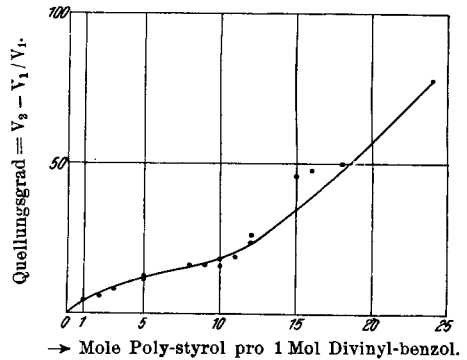


Fig. 3: Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Verknüpfung der Poly-styrol-Ketten.

Da der Quellungsgrad von der Zahl der Divinyl-benzol-Brücken zwischen den Poly-styrol-Molekülen abhängt, so besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Quellungs-fähigkeit eines Polymerisates und dem Divinyl-benzol-Gehalt einer Divinyl-benzol-Styrol-Mischung, die zu seiner Darstellung dient; denn wenn man Mischungen von gleicher Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert, so daß längere oder kürzere Ketten entstehen, dann ist in allen Fällen der Quellungsgrad  $V_2 - V_1/V_1$  der Misch-polymerisate bei den Produkten am größten, die die kürzesten Ketten besitzen. In diesen Produkten sind die Anteile der extrahierbaren Poly-styrole auch am größten, dadurch wird hier die Verfilzung zwischen den 3-dimensionalen Makro-molekülen und den Faden-Molekülen am stärksten aufgelockert. Die Abhängigkeit der Quellungs-Fähigkeit von der Kettenlänge der Poly-styrole bei gleichem Divinyl-benzol-Gehalt zeigen die Versuche der Tabelle 8.

Auffallend ist vor allem das Resultat, das durch die graphische Darstellung in Fig. 3 wiedergegeben wird, nämlich daß die Quellungs-Fähigkeit dieser Misch-polymerisate nur von der Zahl der Verknüpfungs-Stellen durch Divinyl-benzol-Brücken abhängt, aber unabhängig von der Kettenlänge der Poly-styrole ist. Es zeigen mit anderen Worten zwei Misch-polymerisate mit verschiedenen langen Poly-styrol-Ketten ungefähr die gleiche Quellungs-Fähigkeit, wenn das Verhältnis von Poly-styrol-Ketten zu Divinyl-benzol gleich ist. Bei der Annahme, daß die langen Poly-styrol-Ketten flexible,

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Quellung von der Kettenlänge der Poly-styrole.

Vers.- Nr. d. Tab. 6	Auf 1 Mol Di- vinyl-benzol kommen x Mole Styrol	Polymerisat.- Grad des Poly- styrols	Länge in Å	Menge des ex- trahierbar. Poly- styrols in %	Volumen-Ver- größerung $V_2 - V_1/V_1$ bei der Quellung
1		3500	8750	Spuren	7.6
5	10000	1700	4250	10	12.2
11		1200	3000	19	15.7
15		840	2100	27	24.5
2		3500	8750	10	11.2
6	20000	1700	4250	27	26.2
12		1200	3000	58	48.9
3		3500	8750	19	15.6
7	30000	1700	4250	40	50.4
13		1200	3000	64	220
4	40000	3500	8750	23	19.1
8		1700	4250	50	78

leicht deformierbare Gebilde darstellen<sup>14</sup>), sollte man erwarten, daß die Quellungs-Fähigkeit der Misch-polymerisate vor allem von der Kettenlänge der Poly-styrole abhängt, und daß sie mit zunehmender Kettenlänge stark anwächst; denn man sollte annehmen, daß mit zunehmender Länge die Verbiegungs-Möglichkeit der Fäden immer größer wird, und daß dann mehr Lösungsmittel zwischen dieselben eindringen kann; dies ist aber nicht der Fall. Die obigen Befunde lassen sich mit der Annahme erklären, daß auch diese außerordentlich langen Faden-Moleküle, die eine Länge von  $100 \mu\mu - 1 \mu$  besitzen, relativ starre elastische Gebilde sind. Dadurch wird auch verständlich, daß Misch-polymerisate mit außerordentlich langen Ketten, wie sie in den Versuchen 1—4 der Tabelle 6 beschrieben sind, nur sehr geringe Quellungs-Fähigkeit zeigen, obwohl die langen Faden-Moleküle noch nicht einmal durch eine Divinyl-benzol-Brücke unter sich verbunden sind. Wären diese Faden-Moleküle, die eine Länge von etwa  $0.8 \mu$  haben, leicht deformierbare Gebilde, dann sollte man eine viel größere Quellungs-Fähigkeit dieser Misch-polymerisate erwarten.

So führen auch diese Quellungs-Versuche zu der Auffassung, daß die Faden-Moleküle als starre, elastische Gebilde zu betrachten sind, die sich nicht beliebig deformieren lassen. Diese Starrheit der Faden-Moleküle in Lösung wurde schon früher aus Viscositäts-Erscheinungen der Lösungen Hochmolekularer, und ebenso aus ihrer Krystallisations-Fähigkeit, gefolgert<sup>15</sup>).

Daß der Quellungsgrad trotz dieser Starrheit der Moleküle bei genügender Auflockerung der verfilzten Molekül-Masse, also bei einem genügend großen Gehalt von löslichen Bestandteilen, sehr erheblich sein kann, ist verständlich; denn wenn die Poly-styrol-Moleküle nicht durch die Divinyl-

<sup>14</sup>) vergl. z. B. die Auffassungen von W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 7 [1932]; Kolloid-Ztschr. **68**, 2 [1934].

<sup>15</sup>) H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 65—84 [1934]; Buch, S. 81, 113; vergl. weiter B. **67**, 1254 [1934], **68**, 727 [1935].

benzol-Brücken teilweise verknüpft wären, würden sie schließlich bei Einwirkung des Lösungsmittels unter starkem Quellen in Lösung gehen und sich im ganzen verfügbaren Lösungsmittel-Volumen gleichmäßig verteilen: die Quellung würde dann eine unbegrenzte sein. Nur bei den Misch-polymerisaten, bei denen eine so starke Verknüpfung der Poly-styrol-Moleküle durch Divinylbenzol eingetreten ist, daß sich keine löslichen Poly-styrole heraus-extrahieren lassen, ist die Quellung eine geringe. Es kommen dort im gequollenen Produkt auf ein Grundmolekül Poly-styrol etwa 5—10 Moleküle Benzol, mit anderen Worten, es ist jedes Poly-styrol-Molekül mit einer ungefähr monomolekularen Schicht von Benzol umgeben. Eine weitere Quellung ist infolge der Verknüpfung der Faden-Moleküle durch Divinylbenzol-Brücken verhindert.

### 9) Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln.

In der ersten Veröffentlichung wurde gezeigt<sup>16)</sup>, daß die Quellung eines unlöslichen Poly-styrols, also eines Misch-polymerisates, in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden ist, und zwar bewirken die Lösungsmittel, die Poly-styrol stark solvatisieren<sup>17)</sup>, viel stärkere Quellungs-Erscheinungen als die schwach solvatisierenden Lösungsmittel. Diese Quellungs-Erscheinungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit den Misch-polymerisaten wechselnder Zusammensetzung nochmals untersucht; dabei wurde in jedem Fall der gleiche Zusammenhang zwischen der Natur des Lösungsmittels und seinem Quellungs-Vermögen wie in der ersten Arbeit aufgefunden, sei es, daß es sich um stärker oder um schwächer quellbare Misch-polymerisate handelt. Die Quellungs-Dauer ist dabei von der Viscosität des Lösungsmittels und seinem Solvations-Vermögen stark abhängig. Bei Verwendung von niederviscosen Lösungsmitteln, die das Poly-styrol gut solvatisieren, wie Schwefelkohlenstoff und Benzol, wird der Endzustand der Quellung sehr rasch erreicht: bei einem Zylinder von 1 cm Durchmesser und  $\frac{1}{2}$  cm Höhe beispielsweise innerhalb 5 Tagen. Bei hochviscosen, gut solvatisierenden Lösungsmitteln, wie Tetralin, ist ungefähr die doppelte Zeit notwendig, um den Endzustand der Quellung zu erreichen. Bei Lösungsmitteln, die schlecht solvatisieren und dabei hochviscos sind, wie Dekalin, dauert die Quellung etwa 14 Tage.

Die Größe der Quellung geht aus der Tabelle 9 hervor. Dort ist berechnet, wieviel Lösungsmittel-Moleküle von einem Grundmolekül Styrol bei der Quellung aufgenommen werden. Die Misch-polymerisate wurden dabei in jedem Fall bei 100° unter Zusatz von verschiedenen Mengen Divinylbenzol hergestellt.

Die graphische Darstellung in Fig. 4 veranschaulicht noch-

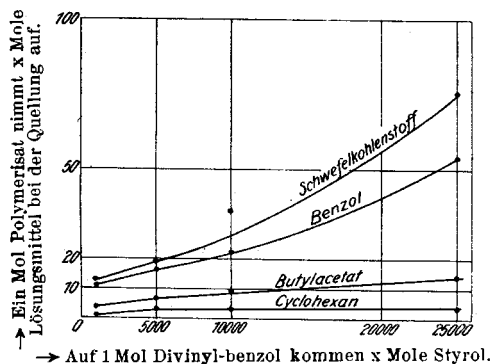


Fig. 4: Abhängigkeit des Quellungs-Grades in verschiedenen Lösungsmitteln vom Divinylbenzol-Gehalt.

<sup>16)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934]

<sup>17)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129—180 [1934].

Tabelle 9.

Zahl der Lösungsmittel-Moleküle, die beim Quellen von Misch-polymerisaten verschiedener Zusammensetzung pro Grundmolekül Poly-styrol aufgenommen werden.

Auf 1 Mol Divinylbenzol kommen x Mole	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Tetralin	Butylacetat	Methyläthylketon	Dekalin	Cyclohexan
1000 I	12.3	10.3	7.7	6.6	3.0	2.6	1.7	0.9
1000 II		10.0		7.4			1.9	1.5
5000	18.8	16.4	17.3	8.6	7.1	5.4	4.1	2.7
10000 I	36.4	23	22	16.7	9.2	7.6	7.3	2.7
10000 II	32.4	21.0	20.4	13.0	7.6	6.0	3.6	2.1
25000	76.5	54	20.6	17	13.8	14.5	9	2.3

mals, daß die Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln mit abnehmendem Divinylbenzol-Gehalt der verschiedenen Polymerisate zunimmt.

Berechnet man weiter die Volumen-Vergrößerung  $V_2 - V_1/V_1$  bei der Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln, so sieht man, daß sie in guten Lösungsmitteln ungefähr die gleiche ist. In diesen guten Lösungsmitteln, die die Poly-styrol-Moleküle vollständig solvatisieren, werden die Ketten soweit auseinander gedrängt, als es nach der Zahl der Divinylbenzol-Brücken möglich ist. Dagegen ist die Quellung in den schlechten Lösungsmitteln sehr viel weniger beträchtlich, da diese die Poly-styrol-Moleküle nur unvollkommen solvatisieren (vergl. Tabelle 10).

Tabelle 10.

Volumen-Vergrößerung  $V_2 - V_1/V_1$  bei der Quellung von Misch-polymerisaten wechselnder Zusammensetzung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Auf 1 Mol Divinylbenzol kommen x Mole Styrol	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Tetralin	Butylacetat	Methyläthylketon	Dekalin	Cyclohexan
1000 I	8.0	8.6	8.5	8.3	5.5	3.4	2.5	1.2
1000 II	—	8.9	—	10.0	—	—	2.9	1.7
5000	10.7	14.1	16.0	11.4	9.1	4.6	6.2	2.8
10000 I	20.3	19.6	20.6	21.6	11.6	6.6	11.1	2.9
10000 II	19.0	18.8	20.0	18.0	9.8	7.4	8.6	2.3
25000	40.0	45	—	28	17.5	12.5	13.5	2.5

In einer früheren Arbeit<sup>18)</sup> wurde durch Bestimmung der Löslichkeit der Poly-styrole in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt, daß die Poly-styrol-Moleküle je nach dem Lösungsmittel ganz verschieden solvatisiert werden. Man kann dabei drei Gruppen von Lösungsmitteln unterscheiden: Die einen Lösungsmittel, die Poly-styrole gut lösen, solvatisieren sämtliche Gruppen seines Moleküls gleichmäßig, also seine aromatischen und aliphatischen Reste; es sind dies z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetralin.

<sup>18)</sup> H. Staudinger, W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 135 [1934].



In diesen guten Lösungsmitteln sind die Quellungs-Erscheinungen der unlöslichen Poly-styrole am größten, und weiter ist die spezif. Viscosität von Polystyrol-Lösungen am höchsten. Eine zweite Gruppe von Lösungsmitteln solvatisiert vor allem die aromatischen Reste; es sind dies z. B. Butylacetat und Methyl-äthyl-keton. In ihnen sind die Poly-styrole weniger gut löslich, die Quellungs-Erscheinungen des unlöslichen Poly-styrols sind geringer, und ebenso sind die  $\eta_{sp}/c$ -Werte der löslichen Poly-styrole in diesen Lösungsmitteln niedriger als in den guten Lösungsmitteln. Eine dritte Gruppe von Lösungsmitteln, wie Dekalin und Cyclohexan, solvatisieren vor allem die aliphatischen Reste und weniger die aromatischen Gruppen. In diesen Lösungsmitteln sind die Poly-styrole am wenigsten löslich, und die Quellungs-Fähigkeit ist in ihnen am geringsten. Die  $\eta_{sp}/c$ -Werte der löslichen Poly-styrole sind in diesen Lösungsmitteln am niedrigsten (vergl. Tabelle 11).

Tabelle 11.

$\eta_{sp}/c$ -Werte zweier Poly-styrole in verschiedenen Lösungsmitteln.  
(0.02-gdmolar = 0.2 ‰).

Poly-styrol		Schwefelkohlenstoff	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Tetralin	Butylacetat	Methyl-äthylketon	Dekalin	Cyclohexan
$\eta_{sp}/c$ (10.4 ‰)	Mol.-Gew. 60000	9.1	10.9	9.3	9.8	6.0	5.1	5.8	2.4
	Mol.-Gew. 140000	23.9	27.9	25.4	26.5	14.9	9.4	9.6	unlös.

Zwischen der Löslichkeit der Poly-styrole, der spezif. Viscosität ihrer Lösungen und endlich der Quellungs-Fähigkeit der unlöslichen Poly-styrole besteht also, wie schon früher ausgesprochen wurde<sup>18)</sup>, ein naher Zusammenhang, da die drei genannten Erscheinungen von der Art der Solvation der Moleküle durch die Lösungsmittel-Moleküle abhängen.

Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, die uns in entgegenkommender Weise die Ausgangsmaterialien für diese Versuche zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.