

108. Die Strömungsdoppelbrechung verschieden stark verzweigter Polystyrole¹⁾

von R. Singer, Bern.

(18. VI. 36.)

H. Staudinger und G. V. Schulz haben kürzlich zahlreiche Polystyrole, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt und nachher fraktioniert wurden, osmotisch und viskosimetrisch untersucht²⁾. Dabei stellten sie fest, dass bei diesen Produkten, im Gegensatz zu polymer-homologen Acetyl- und Nitrocellulosen, keine einfachen Beziehungen zwischen der Viskosität verdünnter Lösungen und dem osmotischen Molekelgewicht bestehen. Zur Erklärung der Resultate nehmen die Autoren an, dass die Polymerisation des Styrols in der Hitze durch eine Nebenreaktion zu verzweigten Fadenmolekeln führe, und dass mit zunehmender Polymerisationstemperatur der Verzweigungsgrad zunehme.

Nach früheren Erfahrungen ist die Strömungsanisotropie von Lösungen hochmolekularer Stoffe mit der Grösse und Form der gelösten Teilchen eng verknüpft³⁾. Es lag daher nahe, die von Staudinger und Schulz gemachte Annahme der verschieden stark verzweigten Polystyrolmolekeln durch derartige Messungen nachzuprüfen. Die beiden Autoren stellten mir freundlicherweise fünf ihrer Präparate zur Verfügung. Diese sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die erste Kolonne enthält die Polymerisationstemperaturen, die zweite die osmotisch ermittelten Molekulargewichte und die dritte die charakteristischen Viskositätsgrössen $\frac{\eta_{sp}}{c}$. In der vierten Kolonne sind die Quotienten aus $\frac{\eta_{sp}}{c}$ und Molekulargewicht eingetragen. Diese K_m -Werte müssten bei unverzweigten Polystyrolen unabhängig vom Molekulargewicht gleich $1,8 \times 10^{-4}$ sein. Ein kleineres K_m deutet auf Molekelverzweigungen hin. Die Grössen der fünften Kolonne, die Quotienten aus $1,8 \times 10^{-4}$ und beobachtetem K_m enthaltend, geben also ein Mass für den Verzweigungsgrad.

¹⁾ Vierte Mitteilg. über Strömungsdoppelbrechung hochmolekularer Stoffe. Die früheren Mitteilungen finden sich an folgenden Stellen: Nr. 1, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930); Nr. 2, Helv. **14**, 1370 (1931) und Nr. 3 Z. physikal. Ch. [A] **165**, 161 (1933).

²⁾ Vergleich der osmotischen und viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen an polymer-homologen Reihen. B. **68**, 2320 (1935).

³⁾ Vgl. die drei früheren Mitteilungen sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Faraday, **32**, 296 (1936).

Tabelle 1.

Polym.-temp.	Osmot. Mol.-gew.	lim. η_{sp}/c	$K_m \times 10^4$	$\left(\frac{1,8 \times 10^{-4}}{K_m}\right)$	$(n_\gamma - n_\alpha) \times 10^7$ Gef. = 1000	ψ Gef. = 10000
20°	193 000	24	1,25	1,4	0,26	150°
20°	638 000	79	1,25	1,4	2,30	175°
60°	600 000	50	0,83	2,1	0,85	165°
80°	516 000	33	0,64	2,8	0,40	155°
135°	222 000	10	0,46	3,9	0,08	141°

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sind in den beiden letzten Kolonnen eingetragen¹⁾. Die sechste zeigt die Doppelbrechung der Lösungen beim Strömungsgradienten 1000. Fig. 1 gibt diese Werte als Funktion des Molekelgewichtes wieder. Wenn die fünf Styrole polymer-homolog wären, also entweder ganz unverzweigte oder aber gleich stark verzweigte Fadenmolekeln verschiedener Länge besäßen, müssten ihre Strömungsdoppelbrechungswerte auf einer ungebrochenen Kurve liegen²⁾. Eine derartige Linie ist in der Fig. 1 durch die Messpunkte jener beiden Styrole gezogen, die nach der Viskosität gleich stark und relativ wenig verzweigt sind (Verzweigungsfaktor = 1,4). Die Doppelbrechungen der übrigen drei Styrole weichen von der Kurve um so stärker ab, je grösser ihr Verzweigungsgrad ist. So ist die Anisotropie des Produktes vom Molekelgewicht 222 000 und dem Verzweigungsfaktor 3,9 nur etwa 20% des Wertes der Kurve.

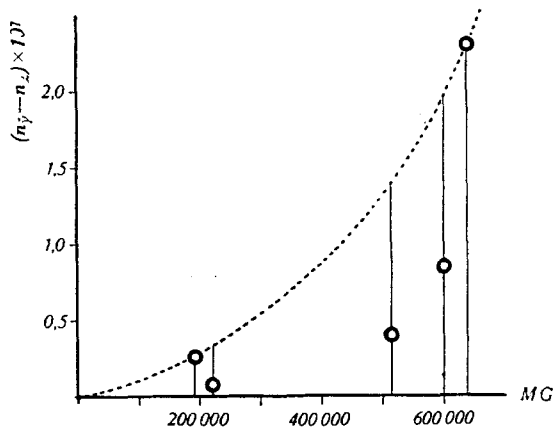


Fig. 1.

¹⁾ Es wurden von allen fünf Stoffen 0,0625-grundmolare Lösungen in Brombenzol untersucht, enthaltend 6,5 g im Liter Lösung. Einzelheiten über die Apparatur sind in der Z. physikal. Ch. [A] 165, 161 (1933) beschrieben. Als monochromatische Lichtquelle wurde eine elektrische Natrium-Lampe verwendet. Die Doppelbrechung wächst bei allen Lösungen in erster Näherung proportional mit dem Strömungsgradienten.

²⁾ Vgl. die Strömungsanisotropie polymer-homologer Nitrocellulosen Z. physikal. Ch. [A] 165, 174 (1933), Tabelle 7.

Das nächst geringer verzweigte Polystyrol vom Molekelgewicht 516000 und dem Verzweigungsfaktor 2,8 weist eine Doppelbrechung von ca. 30% des Kurvenwertes auf, das Styrol mit dem Verzweigungsfaktor 2,1 (Molekelgewicht 600000) einen Doppelbrechungsbetrag von etwa 50%.

Aus einfachen qualitativen Betrachtungen über das Zustandekommen der Strömungsdoppelbrechung kann man schliessen, dass von zwei Molekeln gleichen Gewichtes, aber verschiedenem Verzweigungsgrad das verzweigtere einen kleineren Doppelbrechungsbetrag ergeben muss. Die Versuche bestätigen also die von *Staudinger* und *Schulz* gemachte Annahme.

Eine weitere Bestätigung der Molekelverzweigungen ist in den Auslöschwinkeln zu sehen. Diese sind in der letzten Kolonne der Tabelle aufgeführt und als Funktion der Molekelgewichte in Fig. 2 eingetragen. Auch die Auslöschwinkel müssten bei polymer-homologen Produkten auf einer homogenen Kurve liegen. Stark verzweigte Produkte sollten theoretischerweise einen geringen Winkelwert (nahe bei 135°), gestreckte einen hohen aufweisen. Wendet man dieses Kriterium auf die fünf Polystyrole an, so kommt man zu den Aussagen über den Verzweigungsgrad, die *Staudinger* und *Schulz* auf Grund der Viskositäten machten.

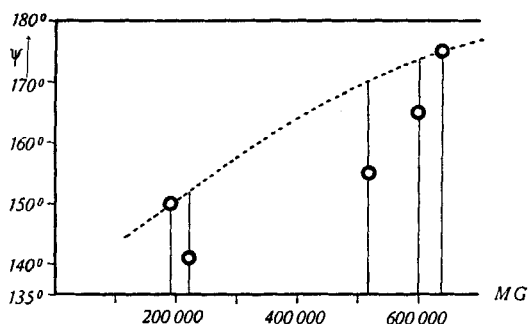


Fig. 2.

Die Strömungsdoppelbrechungsmessungen zeigen also, dass die Annahme verschieden verzweigter Polystyrolmolekeln zu Recht besteht. Natürlich kann der Verzweigungsgrad vorerst nur abgeschätzt werden. Es ist aber wahrscheinlich, dass durch einen Ausbau der Theorien über Viskosität und Strömungsdoppelbrechung und durch die Untersuchung geeigneter Modellsbstanzten aus den Messungen in Zukunft auch exaktere Einzelheiten konstitutioneller Art erschlossen werden können.

Chemisches Laboratorium der Universität Bern.
Organische Abteilung.