

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie  
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

## Über die Konstitution von hochpolymeren Kunststoffen

### 247. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen<sup>1)</sup>

Von **H. Staudinger** und **H. Warth**<sup>2)</sup>

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1940)

#### I. Der makromolekulare Bau von Kunststoffen

In den letzten Jahrzehnten sind Polyvinylprodukte technisch und wissenschaftlich eingehend untersucht worden, denn sie spielen als Kunststoffe eine große Rolle. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, von organischen Gläsern, von Kautschukersatz, als Textilausrüstungsmittel usw. Als Beispiele seien genannt die Polyvinylchloride, die Polyacrylester, die Polymethacrylester, die Polyvinylacetate und Polyvinyläther. Diese Produkte wurden untersucht, einmal zur Erforschung ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften, ferner dienten diese Substanzen als Modellstoffe für Kautschuk und Cellulose.

Alle diese hochmolekularen Stoffe, und zwar sowohl die Naturprodukte wie die Kunstprodukte, lösen sich unter Quellungerscheinungen zu kolloiden Lösungen hoher Viscosität, die anormale Strömungsverhältnisse aufweisen. Diese auffallenden Eigenschaften hatte man früher bei den Naturprodukten mit einer Biostruktur in Zusammenhang gebracht<sup>3)</sup>; man hatte

<sup>1)</sup> 246. Mitteilung: E. Husemann, J. prakt. Chem. vorstehende Arbeit.

<sup>2)</sup> D 25, H. Warth, Freiburg 1938.

<sup>3)</sup> Vgl. vor allem die Ansichten von K. Hess u. Mitarb.; K. Hess u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 427 (1931); K. Hess, Naturwiss. **22**, 469 (1934).

angenommen, daß das besondere Verhalten der hochmolekularen Naturstoffe nicht durch den Bau ihrer organischen Moleküle bedingt sei, sondern durch eine besondere Struktur des Materials, die mit dem Wachstumsprozeß in Zusammenhang stünde. Eine derartige Erklärung des eigentümlichen Verhaltens der Lösungen kommt bei den synthetischen Hochpolymeren nicht in Betracht; bei diesen ergab sich, daß die genannten Eigenschaften durch die Größe und die Gestalt ihrer Moleküle, also durch ihren makromolekularen Aufbau, bedingt sind. Gleiches ist auch bei den Naturprodukten, wie z. B. der Cellulose und dem Kautschuk, der Fall.

Die Bildung der makromolekularen Polyvinyl-derivate erfolgt durch einen eigentümlichen Polymerisationsprozeß, durch eine Kettenreaktion<sup>1)</sup>, die in den letzten Jahren hauptsächlich von G. V. Schulz eingehend studiert worden ist<sup>2)</sup>. Durch Änderung der Polymerisationsbedingungen hat man es dabei in der Hand, Produkte vom verschiedensten Durchschnittspolymerisationsgrad zu erhalten, die die verschiedenartigsten physikalischen Eigenschaften besitzen<sup>3)</sup>. Von allen diesen Produkten kennt man polymerhomologe Reihen<sup>4)</sup>, von den niedersten, den hemikolloiden Gliedern an, bei denen die Makromoleküle aus 10—100 Grundmolekülen aufgebaut sind, bis zu den höchstpolymeren, den eukolloiden Vertretern, die 1000 und mehr Grundmoleküle in ihren Makromolekülen gebunden enthalten<sup>5)</sup>. Dabei stellt jedes Produkt ein Gemisch von Polymerhomologen dar<sup>6)</sup>, das sich durch Fraktionieren zerlegen läßt<sup>7)</sup>. Diese durch die Untersuchung von einfachen synthetischen Hoch-

<sup>1)</sup> H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 149; H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2351 (1935).

<sup>2)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 187 (1936); G. V. Schulz, Ergebnis d. Exakt. Wiss. **17**, 367 (1938); vgl. auch den Beitrag von G. V. Schulz in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe“, Verlag Lehmann, S. 28 (1939).

<sup>3)</sup> H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

<sup>4)</sup> H. Staudinger, Z. angew. Chem. **42**, 37, 67 (1929).

<sup>5)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2893 (1929).

<sup>6)</sup> ebenda **59**, 3019 (1926).

<sup>7)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

polymeren gewonnenen Resultate haben sich mittlerweile allgemein eingebürgert. Auf Grund dieser Ergebnisse konnten auch die kolloiden Erscheinungen der Lösungen dieser verschiedenen synthetischen Hochpolymeren erklärt werden. Sämtliche Polyvinyl-derivate sind Linearkolloide<sup>1)</sup>, bei denen die Viscosität im Gebiet der Gel-Lösungen<sup>2)</sup> nicht proportional der Konzentration anwächst, sondern weit stärker als diese ansteigt. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz<sup>3)</sup>, die diese Lösungen zeigen, hängen ebenfalls mit der Fadenform der Makromoleküle zusammen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kolloidteilchen der Lösungen dieser Stoffe keine unbeständigen Micellen sind, wie man früher annahm<sup>4)</sup>, sondern daß sie lange, fadenförmige Makromoleküle darstellen. Der makromolekulare Aufbau der Kolloidteilchen wurde vor allem nach zwei Methoden bewiesen, einmal durch Herstellung von polymerhomologen Reihen und weiter durch polymeranaloge Umsetzungen.

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Vertreter polymerhomologer Reihen im festen Zustand und in Lösung führte zu dem Ergebnis, daß sich dieselben von den niedersten Gliedern, die normale Lösungen liefern, bis zu den höchsten Vertretern, deren Lösungen kolloide Eigenschaften besitzen, kontinuierlich ändern. Daraus läßt sich folgern, daß der Aufbau der gelösten Teilchen aller dieser Stoffe der gleiche ist. Da die Teilchen der niedersten Glieder der polymerhomologen Reihe Moleküle sind, müssen die der höchsten Glieder Makromoleküle sein. Diese Beweisführung ist heute allgemein anerkannt, da in der Literatur die Frage eines micellaren Aufbaues der Kolloidteilchen praktisch nicht mehr diskutiert wird. Sie stützt sich hauptsächlich auf Viscositätsmessungen. Diese Methode hat für die Erforschung dieses Gebietes wichtige Dienste geleistet, obwohl

---

<sup>1)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1682 (1935).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Z. physik. Chem. Abt. A 153, 391 (1931).

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2921 (1929); H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, 1932.

<sup>4)</sup> Vgl. Micellar-Theorie von Meyer u. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 593 (1928); Z. angew. Chem. 41, 935 (1928).

sie auf den ersten Blick nicht so überzeugend erscheint, wie z. B. die bekannten Beweise für den Aufbau der Moleküle niedermolekularer Stoffe. Es läßt sich aber auch bei hochpolymeren Stoffen der makromolekulare Aufbau ihrer Kolloidteilchen nach den gleichen Methoden beweisen, nach denen der molekulare Bau der Teilchen in Lösungen niedermolekularer Stoffe gesichert ist, und dies geschieht durch polymeranaloge Umsetzungen.

So wurde der makromolekulare Aufbau von hemikolloiden Polystyrolen durch Reduktion zu polymeranalogen Hexahydro-polystyrolen nachgewiesen<sup>1)</sup>. Daß sich bei dieser Umsetzung der Durchschnittspolymerisationsgrad der Produkte nicht ändert, wurde durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen. Das Vorliegen von polymeranalogen Umsetzungen läßt sich aber auch durch Viscositätsmessungen beweisen. Dazu muß ein und dieselbe Umsetzung an verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe ausgeführt werden. Bestimmt man bei den Ausgangsprodukten und bei den Umsetzungsprodukten die  $\eta_{sp}/c$ -Werte, so muß im Falle einer polymeranalogen Umsetzung das Verhältnis derselben nach folgender Gleichung ein konstantes sein:

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} : \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)' = K_m : K_m'$$

Nach diesem indirekten Verfahren wurde der makromolekulare Bau der Polyacrylsäure und Polyacrylester bewiesen (vgl. Tab. 1).

Bei der Bedeutung der Frage nach dem makromolekularen Bau der Kolloidteilchen versuchten wir schon lange auf direktem Weg den Beweis zu führen, und zwar dadurch, daß der Polymerisationsgrad der Ausgangsprodukte und der polymeranalogen Umsetzungsprodukte durch osmotische Messungen direkt ermittelt wurde. Bei dem in Tab. 1 angeführten Beispiel ist dies nur schwer möglich, da sich Molekulargewichtsbestimmungen an heteropolaren Molekülkolloiden auf osmotischem Weg nur schwer durchführen lassen. Betrachtet man die verschiedenen Vertreter der synthetischen Polyvinyl-derivate, so erkennt man,

<sup>1)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926); H. Staudinger u. V. Wiedersheim, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2406 (1929).

Tabelle 1

Verhältnis der spezifischen Viscosität von Polyacrylsäure-estern in Butylacetat zu der der polymeranalogen Polyacrylsäuren in 2 n-Natronlauge<sup>1)</sup>

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ der Ester	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ der Säure	$\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}}$ Säure Ester
0,0047	0,0071	1,5
0,0080	0,0115	1,4
0,0118	0,0178	1,5
0,0150	0,0250	1,7
0,0276	0,0426	1,5
0,0429	0,0626	1,5

daß ein geeignetes Material für solche polymeranalogen Umsetzungen nur schwer zu finden ist. Die hochpolymeren Kohlenwasserstoffe, wie die Polystyrole und Poly-isobutylene sind reaktionsträge und treten nur mit Reagentien wie Chlor oder Salpetersäure in Reaktion; bei der Einwirkung dieser Stoffe tritt aber nicht nur eine Substitution der Wasserstoffatome ein, sondern die langen Kettenmoleküle werden mehr oder weniger gespalten. Polymeranaloge Umsetzungen an Polyvinylchloriden, die man weiter in Betracht ziehen könnte, sind wegen der Reaktionsträgheit der Chloratome nicht durchzuführen<sup>2)</sup>.

## II. Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole

### 1. Polymeranaloge Umsetzungen an Polyvinylacetaten und Polyvinylalkoholen

Wir wählten deshalb zum Studium von polymeranalogen Umsetzungen Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole, da sich das Durchschnittsmolekulargewicht beider Produkte osmotisch leicht ermitteln läßt. Die Überführung von Polyvinylacetaten in Polyvinylalkohole durch Verseifen erfolgt dabei sehr leicht bei Gegenwart von Alkali, so daß eine Spaltung der Ketten

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, M. Brunner u. W. Feisst, Helv. chim. Acta 13, 805 (1930); H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

bei dieser Umsetzung nicht zu befürchten ist<sup>1)</sup>. Die Durchführung von polymeranalogen Umsetzungen wird nur dadurch erschwert, daß die Polyvinylalkohole, wie alle Polyhydroxyverbindungen, in alkalischem Medium sehr autoxydabel sind; deshalb muß Luftsauerstoff auf das peinlichste ausgeschlossen werden, damit kein oxydativer Abbau der Kette erfolgt. Die Versuche müssen also in reinem Stickstoff ausgeführt werden und auch die Lösungsmittel durch Destillation in gereinigtem Stickstoffstrom vom Sauerstoff vollständig befreit werden.

Wir mußten hier die gleichen Vorsichtsmaßregeln anwenden, die bei polymeranalogen Umsetzungen von Celluloseacetaten, Stärkeacetaten und Glykogenacetaten zu Cellulose<sup>2)</sup>, Stärke<sup>3)</sup> und Glykogen<sup>4)</sup> notwendig waren. Die Acetylierung von Polyvinylalkoholen geschah auch hier unter vorsichtigen Versuchsbedingungen, nämlich mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin, das sich zur Überführung der genannten Polysaccharide in ihre polymeranalogen Acetate bewährt hatte. Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen diente eine Polyvinylacetat, das im Laboratorium durch Polymerisation von Vinylacetat in der Kälte entstanden war. Dieses wurde durch fraktioniertes Ausfällen in 3 Fraktionen zerlegt. Diese Acetate (Produkte 3, 4, 5 der Tab. 2) wurden zu Polyvinylalkoholen verseift und die Alkohole 3 und 4 wieder rückacetyliert. Von sämtlichen Produkten wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad nach der osmotischen Methode bestimmt, gleichzeitig wurden diese Produkte durch die  $\eta_{sp}/c$ -Werte charakterisiert. Nach der folgenden Tabelle hat sich bei diesen Umsetzungen der Durchschnittspolymerisationsgrad nicht wesentlich geändert. Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse mußte

---

<sup>1)</sup> H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1782 (1927); W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1658 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. **488**, 8 (1931).

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 819 (1936); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

man wie bei allen makromolekularen Stoffen beachten, daß es sich hier nicht um einheitliche, sondern nur um polymereinheitliche Stoffe handelt; bei diesen Umsetzungen und beim Reinigen der Reaktionsprodukte können z. B. Fraktionierungen in geringem Maße erfolgen; deshalb sind nicht so genaue Werte wie bei niedermolekularen Stoffen zu erwarten.

Tabelle 2

Überführung von drei polymerhomologen Polyvinylacetaten in polymeranaloge Polyvinylalkohole und Umwandlung dieser in die Ausgangsacetate

Produkt Nr.	Polyvinylacetat		Polyvinylalkohole		Reacetyliertes Polyvinylacetat	
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.
3	0,076	1770	0,095	1750	0,080	2100
4	0,061	1450	0,088	1450	0,068	1650
5	0,045	870	0,062	910	—	—

Es wurden uns weiter von der Technik eine Reihe von Polyvinylacetaten zur Verfügung gestellt und ebenso die aus diesen Acetaten erhaltenen Polyvinylalkohole (vgl. Produkt 6, 7, 8 und 10 der Tab. 3). Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Produkte wurde durch osmotische Bestimmungen ermittelt. Nach Tab. 3 ist der Durchschnittspolymerisationsgrad der Polyvinylalkohole 6 und 7 geringer als der der Ausgangsacetate. Bei der Verseifung der Acetate in der Technik ist somit ein Abbau eingetreten, wohl deshalb, weil Luftsauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen wurde. Die Polyvinylacetate 8 und 10<sup>1)</sup> sind dagegen scheinbar zu polymeranalogen Polyvinylalkoholen verseift worden. Die Übereinstimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade der Acetate und Alkohole liegt aber wohl daran, daß beim Reinigen dieser leicht löslichen Polyvinylalkohole die niedermolekularen Anteile, die den Durchschnittspolymerisationsgrad der Alkohole herabgedrückt hätten, entfernt worden sind. Die verschiedenen technischen Polyvinylalkohole wurden dann unter den genannten Versuchsbedingungen acetyliert und in polymeranaloge Acetate verwandelt.

<sup>1)</sup> Produkt 8 wurde durch Umesterung mit Schwefelsäurekatalysator aus Vinnapas dargestellt. Produkt 10 wurde durch Verseifen von Mowilith N erhalten.

Tabelle 3

Verseifung von technischen Polyvinylacetaten  
zu technischen Polyvinylalkoholen und Überführung dieser  
in polymeranaloge Polyvinylacetate

Produkt Nr.	Polyvinylacetat		Polyvinylalkohole		Reacetyliertes Polyvinylacetat	
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.
6	0,192	7500	0,104	2200	0,100	2250
7 <sub>I</sub>	0,150	5000	0,105	2450	0,104	2600
7 <sub>II</sub>	0,150	5000	0,100	2400	0,102	2450
8	0,031	650	0,042	700	0,031	650
10	0,030	650	0,042	700	0,030	650

Durch diese Versuche ist der makromolekulare Bau der Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole nach den Methoden der organischen Chemie bewiesen; denn nur dann, wenn die Grundmoleküle durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen gebunden sind, ist es verständlich, daß bei einem tiefgreifenden chemischen Eingriff wie dem der Verseifung oder Veresterung, der Polymerisationsgrad der Produkte sich nicht ändert. Bei einem micellaren Aufbau der Kolloidteilchen wäre diese Konstanz des Durchschnittspolymerisationsgrades unverständlich, da die Molkohäsionen<sup>1)</sup> der Stoffe sich je nach den Substituenten ihrer Moleküle stark ändern, also bei Alkoholen ganz andere Größe besitzen als bei Estern. Da sich das Verhalten aller anderen Polyvinyl-derivate, der Polyacrylester, Polymethacrylester, Polyvinylketone, Polyvinylchloride nicht wesentlich von dem der Polyvinylalkohole und Polyvinylacetate unterscheidet, so ist bei sämtlichen Polyvinylderivaten ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen anzunehmen.

## 2. Darstellung der Polyvinylacetate

Zu den Versuchen wählten wir ein Polyvinylacetat, das sich aus dem monomeren Produkt durch langes Stehen bei Zimmertemperatur ohne Zusatz von Katalysatoren gebildet hatte; denn für die nachher beschriebenen Versuche zur Bestimmung der  $K_m$ -Konstante benötigten wir ein Material, das sich zum Unterschied von den technischen Polyvinylacetaten unter möglichst milden Bedingungen, also ohne Zusatz von

<sup>1)</sup> M. Dunkel, Z. physik. Chem. Abt. A 138, 42 (1928).

Katalysatoren und ohne Erhitzen sich gebildet hatte. Dieses zähe, glasklare Polyvinylacetat wurde in viel Benzol gelöst und aus dieser hochviscosen Lösung durch Zusatz von Petroläther fraktioniert ausgefällt. Dabei scheidet sich das Produkt als schleimige Masse aus<sup>1)</sup>. Die einzelnen so erhaltenen Fraktionen können dann durch Umfällung in faserige Produkte verwandelt werden, die sich leicht verarbeiten lassen. Dazu wird eine konz. Lösung derselben in Benzol in feinem Strahl unter Turbinierung in der Kälte in Petroläther ausfließen lassen und so eine faserförmige Ausfällung der Polyvinylacetate erreicht. Durch sofortiges Auswaschen mit Petroläther wird ein Verkleben der Fäden vermieden. Die fünf Fraktionen 1, 2, 3, 4, 5 stellen nach der Analyse reine Polyvinylacetate dar (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Analysen der verschiedenen Fraktionen von Polyvinylacetat<sup>2)</sup>.  
Kältepolymerisat

Produkt Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
1	7200	56,3	7,3	—
2	3650	56,3	7,3	—
3	1850	56,2	7,3	50,1
4	1450	56,3	7,4	50,4
5	870	56,2	7,1	49,9
Berechnet:		55,8	7,0	50,0

Die technischen Polyvinylacetate wurden durch Umfällen gereinigt und ebenfalls analysiert und zeigen die richtige Zusammensetzung.

Tabelle 5

Analysen von technischen Polyvinylacetaten

Produkt Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
6	7500	56,3	7,4	—
7	5000	56,2	7,2	—
8	650	56,2	7,0	—
9	850	—	—	—
10	650	56,0	7,5	50,0
Berechnet:		55,8	7,0	50,0

<sup>1)</sup> Vgl. G. V. Schulz u. H. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) im Druck. „Über die Ausscheidung von hochpolymeren Produkten“.

<sup>2)</sup> Sämtliche Analysen wurden in der mikrochemischen Abteilung des Institutes von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

### 3. Darstellung von Polyvinylalkoholen

Die Polyvinylacetate lassen sich durch verdünntes Alkali leicht zu Polyvinylalkoholen verseifen<sup>1)</sup>. Um polymeranaloge Umsetzungen zu erreichen, darf man diese Verseifung nicht mit wäßrigen Alkalien vornehmen, da die niederpolymeren Polyvinylalkohole in Wasser relativ leicht löslich sind, und sich so eine Fraktionierung derselben schwer vermeiden läßt. Weiter muß, wie gesagt, die Verseifung wegen der Empfindlichkeit der Polyvinylalkohole gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung unter peinlichstem Luftausschluß ausgeführt werden. Zur Gewinnung polymeranaloger Alkohole aus den Acetaten führten wir die Verseifung in Dioxanlösung mit alkoholischer Natronlauge durch. In diese Dioxanlösung wurde die doppelte der zur Verseifung berechnete Menge alkoholischer Natronlauge, die unter peinlichstem Luftausschluß hergestellt war, unter Umschütteln zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich rötlich und nach kurzer Zeit schied sich der Polyvinylalkohol als gequollene Masse aus. Nach 3-stündigem Schütteln in der Kälte wurde mit kalter 2n-Essigsäure angesäuert; dabei schlug die Farbe der rotbraunen Flüssigkeit in schwach Gelb um. Der Polyvinylalkohol konnte dann unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen abfiltriert werden. Zum Entfernen von Natriumacetat wurde derselbe mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach der Analyse haben die so erhaltenen Alkohole nur einen geringen Acetylgehalt und sind fast aschefrei (vgl. Tab. 6).

### 4. Acetylierung der Polyvinylalkohole

Nach früheren Versuchen läßt sich der Polyvinylalkohol durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink nicht völlig verestern<sup>2)</sup>. Wendet man die bei Polysacchariden erfolgreiche Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin

---

<sup>1)</sup> Vgl. W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1658 (1927); H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1782 (1927).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1782 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931).

Tabelle 6

Analyse der einzelnen Fraktionen von Polyvinylalkohol

Produkt <sup>1)</sup> Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl	% Aschen- gehalt
3 A	1750	54,2	9,4	1,1	0,6
4 A	1450	54,5	9,1	1,0	0,5
5 A	910	54,8	9,0	1,0	0,3
6 A	2200	54,5	9,0	5,3	3,4
7 A <sub>1</sub>	2450	53,5	9,5	5,1	4,8
7 A <sub>2</sub>	2400	53,9	8,6	6,8	4,2
9 A	700	53,2	9,3	1,9	1,1
10 A	700	54,0	9,2	1,6	0,8
Berechnet:		54,5	9,1	0	

an<sup>2)</sup>, so können Polyvinylalkohole in polymeranaloge Polyvinylacetate übergeführt werden, die fast vollständig acetyliert sind. Die Polyvinylalkohole selbst lösen sich nicht im Acetylierungsgemisch; da Polyvinylacetate in demselben löslich sind, so kann man die Beendigung der Acetylierung daran erkennen, daß Lösung erfolgt ist; dies ist ungefähr nach 20-tägigem Erhitzen auf 60° der Fall. Danach werden die Polyvinylacetate durch Eingießen in Wasser isoliert und durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Leichtbenzin gereinigt.

Tabelle 7

Produkt <sup>3)</sup> Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
3 R	2100	56,0	7,1	49,7
4 R	1650	56,1	7,1	48,0
6 R	2250	56,0	7,2	49,6
7 R	2600	55,9	7,0	47,3
9 R	650	55,3	7,3	49,7
10 R	650	55,0	7,4	49,9
Berechnet:		55,8	7,0	50,0

<sup>1)</sup> Mit A werden die Alkohole bezeichnet, die aus den Vinylacetaten der Tab. 4 und 5 durch Verseifen erhalten wurden.

<sup>2)</sup> H. Pringsheim u. M. Lassmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1409 (1922); M. Bergmann u. E. Knehe, Liebigs Ann. Chem. 452, 141 (1927); H. Friese u. F. A. Smith, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1975 (1928).

<sup>3)</sup> Mit R werden die Vinylacetate bezeichnet, die aus den entsprechenden Alkoholen der Tab. 6 durch Reacetylierung erhalten wurden.

## 5. Osmotische Bestimmungen der Molekulargewichte von Polyvinylacetaten

Lösungen der Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole gehorchen als Linearkolloide nicht dem van'tHoff'schen Gesetz, sondern die  $p/c$ -Werte nehmen mit wachsender Konzentration zu. Dadurch unterscheiden sich diese charakteristisch von denen der niedermolekularen Stoffe und der Sphärokolloide<sup>1)</sup>. Trotz der Inkonzanz der  $p/c$ -Werte kann man aus osmotischen Messungen das Molekulargewicht berechnen; einmal kann man durch graphische Extrapolation den limes-Wert ermitteln<sup>2)</sup>, weiter kann man nach G. V. Schulz<sup>3)</sup> zur Berechnung der Molekulargewichte die abgeänderte van der Waals'sche Gleichung benutzen:

$$(2) \quad M = \frac{R \cdot T \cdot c}{p(1 - cs)}$$

Dabei bedeutet  $c$  die Konzentration der Lösung in g/Liter,  $p$  den osmotischen Druck,  $M$  das Molekulargewicht und  $s$  das spezifische Covolumen, das 1 g Substanz in der Lösung einnimmt. Das spezifische Covolumen steht mit dem osmotischen Druck durch folgende Gleichung in Beziehung:

$$(3) \quad p = K \cdot s^{-\nu}$$

Dabei sind  $K$  und  $\nu$  Konstanten, deren Größe sich durch graphische Auswertung der osmotischen Messungen von relativ niedermolekularen Produkten ermitteln läßt. Die Ausführung der Messungen geschah in der von G. V. Schulz beschriebenen Apparatur<sup>4)</sup>. In der graphischen Darstellung (Abb. 1) sind die  $p/c$ -Werte einer Reihe polymerhomologer Polyvinylacetate bei wachsender Konzentration in Acetonlösung aufgetragen.

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2336 (1935).

<sup>2)</sup> W. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929); vgl. weiter A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937).

<sup>3)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

<sup>4)</sup> Bei relativ niedermolekularen Produkten können kleinere Moleküle durch die Membrane durchdiffundieren; alsdann sinkt der osmotische Druck. Man kann aber auch solche Messungen zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzen, wenn man die Konzentration der Lösung nach beendeter Messung bestimmt.

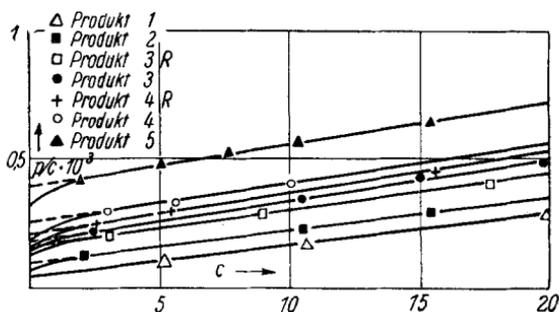


Abb. 1.  $p/c$ -Kurve der Polyvinylacetate in Aceton.  
(Punktierte Linien = Extrapolation der  $p/c$ -Werte nach Null)

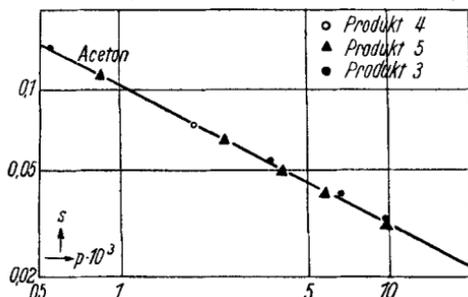


Abb. 2. Beziehungen zwischen spezifischem Covolumen ( $s$ ) und osmotischem Druck bei Polyvinylacetaten in Aceton

Tabelle 8

Osmotische Messungen von Polyvinylacetat in Aceton bei 27° C

Produkt Nr.	$c$ g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$s$ aus Abb. 2	DM*) aus $s$ -Werten	DP**)
1	5,18	0,57	0,11	0,13	680 000	7400
	10,60	1,84	0,17	0,074	650 000	
	20,12	6,27	0,30	0,039	600 000	
					640 000	
2	1,96	0,25	0,13	0,210	325 000	3650
	10,50	2,45	0,23	0,064	325 000	
	15,40	4,59	0,30	0,047	300 000	
					315 000	
3	2,42	0,54	0,22	0,140	169 000	1800
	10,50	3,68	0,35	0,054	162 000	
	15,06	6,61	0,44	0,039	136 000	
	20,13	9,86	0,49	0,032	140 000	
					152 000	

\*) DM = Durchschnittsmolekulargewicht.

\*\*\*) DP = Durchschnittspolymerisationsgrad.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Produkte Nr.	$c$ g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$s$ aus Abb. 2	DM*) aus s-Werten	DP**)
3 R	3,05	0,64	0,21	0,13	194 000	
	8,92	2,70	0,30	0,060	176 000	
	17,85	7,31	0,41	0,037	176 000	
					182 000	2100
4	2,95	0,84	0,29	0,114	128 000	
	5,61	1,87	0,33	0,074	129 000	
	10,04	4,12	0,41	0,050	121 000	
					126 000	1450
4 R	2,45	0,61	0,25	0,133	146 000	
	5,61	1,60	0,29	0,082	157 000	
	15,00	6,85	0,45	0,038	127 000	
					143 000	1650
5	1,99	0,84	0,42	0,112	75 000	
	5,00	2,45	0,49	0,065	74 500	
	7,60	4,04	0,53	0,050	74 600	
	10,32	5,81	0,56	0,042	77 000	
	15,40	9,87	0,64	0,032	75 600	
					75 000	870
Technische Produkte:						
6	7,75	1,15	0,15	0,096	640 000	
	9,99	1,70	0,17	0,078	600 000	
	16,10	3,70	0,22	0,052	660 000	
					635 000	7500
6 R	5,10	1,27	0,25	0,094	190 000	
	14,90	5,60	0,38	0,045	197 000	
					194 000	2250
7 R	5,07	1,18	0,23	0,094	200 000	
	10,29	2,85	0,28	0,060	230 000	
	15,80	5,21	0,33	0,044	240 000	
					225 000	2600

\*) DM = Durchschnittsmolekulargewicht.

\*\*) DP = Durchschnittspolymerisationsgrad.

Die Durchschnittsmolekulargewichte der Polyvinylacetate, die aus den limes-Werten berechnet sind, weichen nicht sehr stark von denen nach Formel (2) ermittelten ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt (vgl. Tab. 9). Die graphische Extrapolation ist allerdings gerade bei hochmolekularen Produkten unsicher; darum wurden für die Berechnungen der  $K_m$ -Konstante die nach Formel (2) ermittelten Werte benutzt.

Tabelle 9

 Vergleich der Molekulargewichte von Polyvinylacetaten  
 nach der limes-Methode und nach Formel (2)

Produkt Nr.	lim $p/c$	DM nach lim $p/c$	DM aus $s$ -Werten
2	0,10	246 000	315 000
3	0,18	137 000	152 000
3 R	0,15	165 000	182 000
4	0,25	98 000	126 000
4 R	0,21	117 000	143 000
5	0,40	61 500	75 000

## 6. Osmotische Messungen an Polyvinylalkoholen

Die osmotischen Messungen von Polyvinylalkoholen wurden in wässriger Lösung durchgeführt; die graphische Darstellung (Abb. 3) zeigt den Anstieg der  $p/c$ -Werte mit wachsender Konzentration.

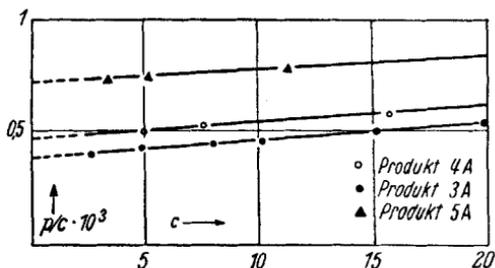
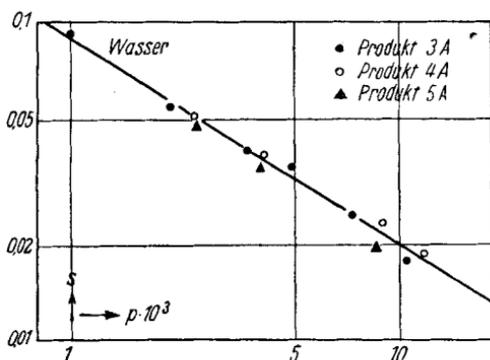

 Abb. 3.  $p/c(c)$ -Kurve der Polyvinylalkohole in Wasser  
 (Punktierte Linie = Extrapolation der  $p/c$ -Werte nach Null)

 Abb. 4. Beziehung zwischen spezifischem Covolumen ( $s$ )  
 und osmotischem Druck von Polyvinylalkoholen in Wasser

Tabelle 10

Osmotische Messungen von Polyvinylalkoholen in Wasser bei 27° C

Produkt Nr.	$c$ g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$s$ aus Abb.4	DM aus $s$ -Werten	DP
3 A	2,56	1,04	0,40	0,087	79 000	
	4,84	2,07	0,43	0,055	78 000	
	8,00	3,62	0,45	0,039	79 000	
	10,04	4,85	0,46	0,031	77 000	
	15,07	7,54	0,50	0,024	77 000	
	20,18	10,80	0,53	0,018	73 000	
					77 000	1750
4 A	4,93	2,47	0,50	0,050	65 000	
	7,50	3,96	0,53	0,036	64 000	
	15,70	9,15	0,58	0,021	63 000	
	20,30	12,45	0,61	0,017	62 000	
					64 000	1450
5 A	3,33	2,44	0,73	0,049	40 000	
	5,12	3,86	0,75	0,036	40 000	
	11,24	8,76	0,78	0,021	41 000	
					40 000	910
Technische Produkte:						
6 A	4,80	1,68	0,35	0,062	100 000	
	15,10	6,35	0,42	0,026	96 000	
					98 000	2200
7 A <sub>1</sub>	5,67	1,91	0,33	0,058	108 000	
	10,30	3,80	0,36	0,037	108 000	
					108 000	2450
7 A <sub>2</sub>	5,36	1,70	0,32	0,062	115 000	
	9,85	4,00	0,41	0,036	94 000	
					104 000	2400

7. Bestimmung der  $K_m$ -Konstante von Polyvinylacetaten

Bei niedermolekularen Produkten mit Fadenmolekülen, ebenso bei Cellulose und Cellulosederivaten, besteht zwischen der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen und dem Polymerisationsgrad  $P$  folgender Zusammenhang:

$$(4) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

Dabei ist  $\eta_{sp}$  die spezifische Viscosität,  $c$  die Konzentration in g/Liter,  $K_m$  eine Konstante<sup>1)</sup>. Diese sollte für Polyvinylverbin-

<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenstellung in H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, in der Sammlung „Wissenschaft“, Verlag Vieweg, 1940.

dungen auf Grund von Viscositätsmessungen an niedermolekularen Stoffen in Acetonlösung  $1,85 \cdot 10^{-6}$  betragen<sup>1)</sup>. Zur Bestimmung der  $\eta_{sp}$ -Werte wurden Viscositätsmessungen im Ostwaldschen Viscosimeter in Aceton bei 20° im Gebiet der Sol-lösungen durchgeführt.

Tabelle 11

Viscositätsmessungen an Polyvinylacetaten in Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	$\eta_r$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
1	7400	0,47	1,088	0,187
		0,56	1,101	0,180
2	3650	1,09	1,102	0,094
		1,08	1,102	0,094
3	1800	1,86	1,142	0,076
		1,46	1,111	0,076
3 R	2100	1,05	1,084	0,080
		1,68	1,134	0,080
4	1450	1,70	1,103	0,061
		1,82	1,113	0,062
4 R	1650	1,79	1,120	0,067
		1,89	1,094	0,068
5	870	2,67	1,121	0,045
		2,68	1,117	0,044
Technische Produkte:				
6	7500	0,66	1,120	0,182
		0,49	1,091	0,186
6 R	2250	0,82	1,081	0,099
		1,24	1,127	0,102
7	5000	1,00	1,155	0,155
		0,56	1,082	0,146
7 R	2600	0,93	1,099	0,106
		0,90	1,091	0,101
8	500	4,95	1,157	0,032
		4,60	1,139	0,030
8 R	500	5,15	1,163	0,032
		4,00	1,126	0,031

<sup>1)</sup> Die  $K_{\text{aqu}}$ -Konstante für Methyläthylketonlösungen beträgt  $0,93 \cdot 10^{-4}$ . Da man annehmen kann, daß die  $K_{\text{aqu}}$ -Konstante in Aceton ungefähr die gleiche ist wie in Methyläthylketon, so ergibt sich bei zwei Kettengliedern im Grundmolekül eine  $K_m$ -Konstante von  $1,86 \cdot 10^{-4}$ .

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	DP aus $s$ -Werten	$c$ g/Liter	$\eta_r$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
Technische Produkte:				
9	750	2,95	1,114	0,039
		2,70	1,105	0,039
9 R	550	4,02	1,127	0,032
		4,56	1,152	0,033
10	500	2,89	1,085	0,030
		4,34	1,131	0,030
10 R	550	4,55	1,156	0,034
		2,68	1,091	0,034

Berechnet man aus den Viscositätsmessungen der Tab. 11 und den osmotischen Messungen der Tab. 8 die  $K_m$ -Konstante, so ist dieselbe wesentlich kleiner als die oben berechnete. Sie hat außerdem einen Gang und nimmt von den höhermolekularen Produkten zu den niedermolekularen ab.

Tabelle 12

Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten von Polyvinylacetaten in Aceton

Produkt Nr.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP aus $s$ -Werten	$K_m \cdot 10^4$
1	0,184	7400	0,25
2	0,094	3650	0,26
3	0,076	1800	0,41
3 R	0,080	2100	0,38
4	0,061	1450	0,42
4 R	0,068	1650	0,41
5	0,045	870	0,52
Technische Produkte:			
6	0,182	7500	0,24
6 R	0,100	2250	0,44
7	0,150	5000	0,30
7 R <sub>1</sub>	0,104	2600	0,40
7 R <sub>2</sub>	0,102	2450	0,41

### 8. Bestimmung der $K_m$ -Konstante von Polyvinylalkoholen

Zur Bestimmung der  $K_m$ -Konstante wurden Viscositätsmessungen in wäßriger Lösung durchgeführt. Bei niedermolekularen Produkten ließ sich bisher die  $K_m$ -Konstante in Wasser noch nicht genau berechnen. Nach Viscositätsmessungen von

Polyäthylenoxyd in Wasser muß die  $K_m$ -Konstante ungefähr einen Wert von  $2 \cdot 10^{-4}$  besitzen<sup>1)</sup>.

Tabelle 13

Viscositätsmessungen an Lösungen von Polyvinylalkohol in Wasser bei 20°

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	$\eta_r$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
3 A	1750	1,35	1,130	0,096
		1,04	1,098	0,094
4 A	1450	1,44	1,122	0,085
		1,19	1,098	0,082
5 A	910	1,75	1,111	0,063
		1,78	1,111	0,062
Technische Produkte:				
6 A	2200	1,62	1,170	0,105
		1,37	1,141	0,103
7 A <sub>1</sub>	2450	1,71	1,175	0,102
		1,15	1,125	0,108
7 A <sub>2</sub>	2400	1,71	1,170	0,100
		1,37	1,141	0,103
8 A	700	2,30	1,097	0,042
		2,60	1,113	0,043
9 A	700	2,05	1,085	0,041
		2,56	1,108	0,042
10 A	700	2,24	1,095	0,042
		2,82	1,118	0,042

Bestimmt man aus Viscositätsmessungen der Tab.13 und den osmotischen Messungen der Tab. 9 die  $K_m$ -Konstante, so ist sie ungefähr  $\frac{1}{4}$  der errechneten.

Tabelle 14

 Bestimmung der  $K_m$ -Konstante von Polyvinylalkohol in Wasser

Produkt Nr.	$\eta_{sp}/c$	DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$
3 A	0,095	1750	0,54
4 A	0,083	1450	0,57
5 A	0,062	910	0,68
Technische Produkte:			
6 A	0,104	2200	0,47
7 A <sub>1</sub>	0,105	2450	0,43
7 A <sub>2</sub>	0,100	2400	0,42

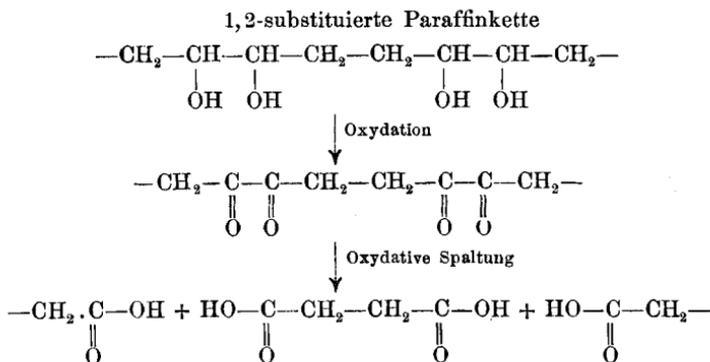
Berechnet: 2,0

<sup>1)</sup> Infolge der Mäanderform der Polyäthylenoxydmoleküle ist die dort gefundene  $K_m$ -Konstante nicht ohne weiteres auf andere langkettige aliphatische Verbindungen übertragbar. Vgl. H. Staudinger u. Lohmann in H. Staudinger, „Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 287.

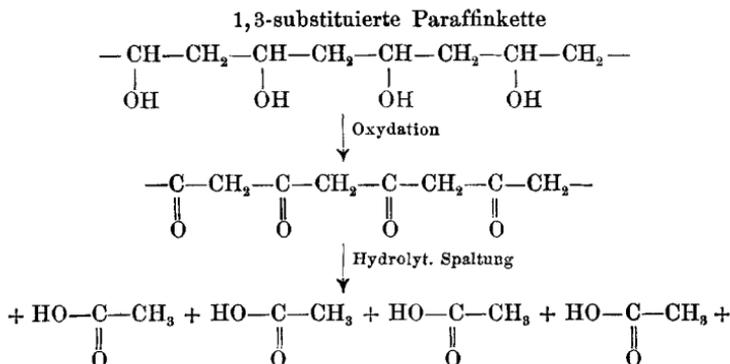
## 9. Oxydation von Polyvinylalkoholen

Die erheblichen Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten  $K_m$ -Werten für die  $K_m$ -Konstante bei Polyvinylacetaten und Polyvinylalkoholen können darauf beruhen, daß die Polymerisation des Vinylacetates nicht zu einfachen Fadenmolekülen führt, sondern es können infolge von noch unbekanntem Nebenreaktionen Verzweigungen eintreten. Solche Verzweigungen sind bei der Polymerisation des Styrols zu Polystyrol beobachtet worden<sup>1)</sup>. Wir hofften, durch Oxydation des Polyvinylalkohols Aufschluß über solche Verzweigungen erhalten zu können. Für den Polyvinylalkohol kommen zwei Formeln in Betracht, je nachdem die Polymerisation des Vinylacetates zu einer in 1,2- (Formel 1) oder 1,3- Stellung (Formel 2) substituierten Paraffinkette führt:

1.



2.



<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

Bei der Oxydation des in 1,2-Stellung substituierten Alkohols sollte Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt entstehen; ein in 1,3-Stellung substituiertes Produkt liefert dagegen bei der Oxydation nur Essigsäure und Kohlendioxyd. Bei früheren Versuchen<sup>1)</sup> wurden Polyvinylalkohole mit Permanganatlösung oxydiert und neben geringen Mengen von Oxalsäure Spuren von Bernsteinsäure nachgewiesen, die aber nicht sicher identifiziert werden konnten. Danach tritt die Bildung einer in 1,2-Stellung substituierten Paraffinkette höchstens in untergeordneter Rolle auf. Zu dem gleichen Ergebnis über die Konstitution von Polyvinylderivaten kommen auch C. S. Marvel und C. E. Denoon<sup>2)</sup>.

Wir beobachteten nun, daß Polyvinylalkohole durch 30%-iges Wasserstoffsperoxyd beim Erwärmen leicht oxydiert werden; dabei bilden sich Essigsäure und Kohlendioxyd; Bernsteinsäure läßt sich auch nicht in Spuren nachweisen. Danach hat sich eine in 1,2-Stellung substituierte Paraffinkette nicht gebildet, auch wurden bei dieser Oxydation keine anderen Säuren aufgefunden. Aus solchen Nebenprodukten hofften wir, eventuell auf die Art der Verzweigung Rückschlüsse ziehen zu können.

### III. Polyacrylsäuremethylester

#### 1. Darstellung

Da die  $K_m$ -Werte der Polyvinylacetate und der Polyvinylalkohole sehr viel kleiner sind als die berechneten, so wurden noch von weiteren Polyvinylderivaten die  $K_m$ -Werte bestimmt, und zwar untersuchten wir Polyacrylsäuremethylester. Dieses Produkt hat heute als Imprägniermittel, Lackersatz für die Herstellung von Kabeln und Mehrschichtenglas in der Technik große Bedeutung<sup>3)</sup>.

Der Acrylsäuremethylester polymerisiert sehr leicht. Die Polymerisation von reinem Acrylester kann sogar explosions-

<sup>1)</sup> H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh chem. Ges. **60**, 1782 (1927).

<sup>2)</sup> C. S. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1045 (1938).

<sup>3)</sup> Diese Kunststoffe werden hergestellt von der Firma Röh m & Haas, A.-G. Darmstadt, ferner als Akronal von der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft Frankfurt.

artig verlaufen. Bei der Polymerisation von Methylester in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen erhält man ein Polymerisat, das ein begrenzt quellbares Kolloid ist. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln quillt es stark unter Beibehaltung seiner Form, ohne vollständig in Lösung zu gehen. Es sind also, infolge unbekannter Nebenreaktionen, bei der Polymerisation Verknüpfungen zwischen den Fadenmolekülen erfolgt, die zu dreidimensionalen Makromolekülen geführt haben<sup>1)</sup>. Die Unlöslichkeit dieses polymeren Acrylesters ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie die des Mischpolymerisates von Polystyrol und Divinylbenzol<sup>2)</sup>. Lösliche Polyacrylester erhält man durch Polymerisation von Lösungen des monomeren Produktes in Toluol<sup>3)</sup>. Eine 25%-ige Toluollösung wird nach mehrtägigem Erhitzen bei 100° hochviscos. Dabei ist der monomere Ester fast vollständig in polymeren übergegangen. Aus der Toluollösung wurde der polymere Ester durch Petrolätherzusatz ausgefällt.

Zur Fraktionierung wurde eine verd. Benzollösung dieses Polyacrylsäureesters unter Rühren so lange mit Benzin (Siedepunkt 80—100°) versetzt, bis eine Trübung auftrat. Der nach 12-stündigem Stehen sich absetzende klebrige Niederschlag wurde abdekantiert, zu der überstehenden Lösung weiter Petroläther bis zur Trübung zugesetzt und der ausgeschiedene Niederschlag wieder abgetrennt. Auf diese Weise wurde das Produkt in 4 Fraktionen zerlegt, die durch nochmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurden. Sämtliche Fraktionen des Polyacrylesters sind stark klebrig und lassen sich deshalb sehr schwer verarbeiten; die klebrige Konsistenz nimmt mit steigendem Molekulargewicht etwas ab<sup>4)</sup>. Zur Analyse müssen die Präparate sehr lange, 2—3 Wochen, im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz gebracht werden.

<sup>1)</sup> W. Kern, *Kunststoffe* 28, 257 (1938).

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 68, 1618 (1935).

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. E. Urech, *Helv. chim. Acta* 12, 1107 (1929); H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Liebigs Ann. Chem.* 502, 201 (1933).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Liebigs Ann. Chem.* 502, 201 (1933).

Tabelle 15

Analysen der Fraktionen von Polyacrylsäuremethylester

Nr.	DP	Darstellung der Produkte	% C	% H	
1	3750	Polymerisiert in 25 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> -iger Toluollösung bei 100 <sup>o</sup> C	1. Fraktion	56,5	7,2
2	2350	desgl.	2. „	56,1	7,3
3	1450	„	3. „	56,1	7,2
4	870	„	4. „	56,1	7,2
			Berechnet:	55,8	7,0

## 2. Osmotische Messungen

Das Durchschnittsmolekulargewicht der vier Polyacrylester wurde durch Auswertung von osmotischen Bestimmungen nach der *lim*-Methode und nach der Formel von G. V. Schulz bestimmt.

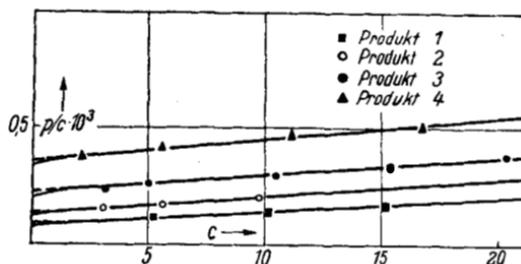


Abb. 5.  $p/c(c)$ -Kurve der Polyacrylsäuremethylester in Aceton. (Die punktierten Linien geben die Extrapolation der  $p/c$ -Werte nach Null an)

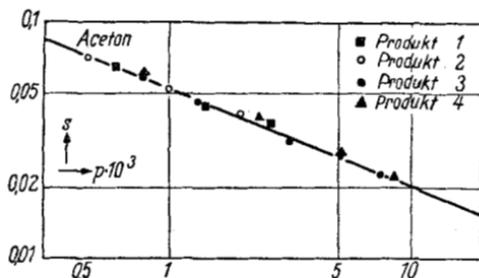


Abb. 6. Beziehung des spezifischen Covolumens ( $s$ ) und des osmotischen Druckes von Polyacrylsäuremethylester in Aceton

Tabelle 16

Osmotische Messungen an Polyacrylsäuremethylester in Aceton bei 27° C

Produkt Nr.	$c$ g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$s$ aus Abb. 6	DM aus $s$ -Werten	DP
1	5,22	0,59	0,11	0,064	327 000	3750
	10,20	1,40	0,14	0,045	325 000	
	13,17	2,62	0,17	0,035	310 000	
					321 000	
2	3,03	0,46	0,15	0,071	208 000	2350
	5,67	0,99	0,17	0,052	205 000	
	9,71	0,98	0,20	0,039	197 000	
					200 000	
3	3,18	0,78	0,24	0,057	125 000	1450
	5,00	1,30	0,26	0,047	123 000	
	10,50	3,13	0,30	0,032	125 000	
	15,39	5,21	0,34	0,026	120 000	
	20,30	7,60	0,37	0,023	125 000	
					123 000	
4	2,10	0,79	0,38	0,058	74 200	870
	5,60	2,35	0,42	0,037	73 900	
	11,10	5,21	0,47	0,027	74 500	
	16,70	8,64	0,52	0,022	75 200	
					74 500	

Tabelle 17

Vergleich der Molekulargewichte von Polyacrylsäuremethylester in Aceton nach der  $\lim$ -Methode und nach der Formel (2)

Produkt Nr.	$\lim p/c$	DM aus $\lim p/c$	DM aus $s$ -Werten
1	0,09	272 000	321 000
2	0,13	189 000	200 000
3	0,23	107 000	123 000
4	0,37	66 000	74 500

Die nach beiden Methoden errechneten Molekulargewichte stimmen einigermaßen überein. Den weiteren Berechnungen wurden die nach der Formel (2) ermittelten Molekulargewichte zugrunde gelegt.

### 3. Bestimmung der $K_m$ -Konstanten von Polyacrylsäuremethylester

Zur Ermittlung der  $K_m$ -Konstanten wurden die  $\eta_{sp}/c$ -Werte durch Viskositätsmessungen in Aceton bei 20° ermittelt.

Tabelle 18

Viscositätsmessungen an Polyacrylsäuremethylester in Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	$\eta_r$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
1	3750	0,047	1,055	0,117
		0,067	1,074	0,111
2	2350	1,16	1,086	0,074
		1,46	1,107	0,073
3	1450	2,04	1,106	0,052
		2,33	1,127	0,054
4	870	2,26	1,085	0,038
		3,32	1,130	0,039

Aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten und dem Durchschnittspolymerisationsgrad nach osmotischen Messungen erhält man die  $K_m$ -Werte der Tab. 19. Diese sind ein Fünftel der aus Viscositätsmessungen bei niedermolekularen Verbindungen errechneten; sie fallen weiter mit steigendem Molekulargewicht.

Tabelle 19

Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten von Polyacrylsäuremethylester in Aceton

Produkt Nr.	Darstellung der Produkte	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$
1	Polymerisiert b. 100° C 1. Fraktion	0,114	3750	0,31
2	„ „ 2. „	0,073	2350	0,31
3	„ „ 3. „	0,053	1450	0,37
4	„ „ 4. „	0,039	870	0,45

Berechnet<sup>1)</sup>: 2,0

## IV. Polymethacrylsäuremethylester

## 1. Darstellung

Die  $K_m$ -Werte der Polyacrylsäuremethylester und der Polyvinylacetate sind wesentlich kleiner als die berechneten. Wie im Schlußabschnitt näher ausgeführt, kann diese Abweichung auf einer Verzweigung der Fadenmoleküle bei der Polymerisation beruhen. Derartige Nebenreaktionen können durch Wasserstoffabspaltung oder Wasserstoffwanderung bei der Polymerisation verursacht sein. Die Möglichkeit einfacher Nebenreaktionen kann bei der Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters geringer sein als bei den genannten Verbindungen, weil hier das  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom methylsubstituiert ist. Darum könnte der Polymethacrylsäuremethylester

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 707 (1935).

aus einfachen unverzweigten Fadenmolekülen bestehen. Für diese Annahme spricht weiter die Tatsache, daß dieser polymere Ester beim Erhitzen über  $300^{\circ}$  nahezu quantitativ entpolymerisiert<sup>1)</sup>.

Diese Polymethacrylester spielen bekanntlich für Kunststoffe, vor allem als künstliche Gläser eine große Rolle<sup>2)</sup>. Diese technischen Produkte wurden wegen ihres hohen Polymerisationsgrades nicht zur Untersuchung gewählt. Wir stellten vielmehr durch Polymerisation in Toluollösungen verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temperatur Polymerisationsprodukte her, die einen geringeren Polymerisationsgrad als die technischen Produkte besitzen<sup>3)</sup>. Die so gewonnenen Polymethacrylester wurden fraktioniert. Dazu wurden zu ungefähr 3%-igen Benzollösungen Petroläther bis zur Trübung zugesetzt.

Tabelle 20  
Analyse der Polymethacrylsäuremethylester

Nr.	DP	Darstellung der Produkte	% C	% H	
1	2600	Polymerisiert in 28,5%-iger Toluollösung bei $110^{\circ}$ C	1. Fraktion	59,9	8,2
2	1540	Polymerisiert in 28%-iger Toluollösung bei $110^{\circ}$ C	2. „	60,2	8,2
3	1130	Polymerisiert in 25%-iger Toluollösung bei $120^{\circ}$ C	1. „	60,0	8,2
4	640	desgl.	2. „	60,4	8,1
5	250	„	3. „	60,4	8,2
6	1580	Polymerisiert in 50%-iger Toluollösung bei $150^{\circ}$ C	1. „	60,4	8,1
7	540	desgl.	2. „	60,2	8,2
8	1500	Polymerisation des reinen Esters bei $230^{\circ}$ C	1. „	60,7	8,2
9	770	desgl.	2. „	60,1	8,3
Berechnet für $C_5H_8O_2$ :				60,0	8,1

<sup>1)</sup> Die Bindung der Kettenkohlenstoffatome ist durch die benachbarte Carbonylgruppe gelockert; dadurch wird die Entpolymerisation erleichtert. Über die Allylgruppierungsregel vgl. H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. Chim. Acta* **7**, 23 (1924). Ein weiteres Beispiel für diese Regel ist die leichte Entpolymerisation des Polystyrols. Vgl. H. Staudinger, E. Geiger u. E. Huber, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 263 (1929); H. Staudinger u. A. Steinhof, *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 41 (1935); Über die Verkrackung des Kautschuks, H. Staudinger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 1205 (1929); H. Staudinger u. F. Bondy, *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 5 (1929).

<sup>2)</sup> Plexiglas der Firma Röhm & Haas, A.-G. Darmstadt.

<sup>3)</sup> Über den Einfluß der Polymerisationstemperatur auf den Durchschnittspolymerisationsgrad vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, *Angew. Chem.* **50**, 770 (1937).

Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in der Kälte wurde der Niederschlag abdekantiert und aus der überstehenden Lösung durch einen erneuten Petrolätherzusatz eine weitere Fraktion ausgefällt. Jede Fraktion wurde dann nochmals durch Umfällen gereinigt. Die so erhaltenen weißen Produkte haben eine faserige Beschaffenheit und lassen sich deshalb viel leichter verarbeiten und leichter trocknen als die klebrigen Polyacrylester.

## 2. Osmotische Messungen

Osmotische Messungen wurden in Aceton und Chloroform vorgenommen, die Molekulargewichte wurden einmal nach der

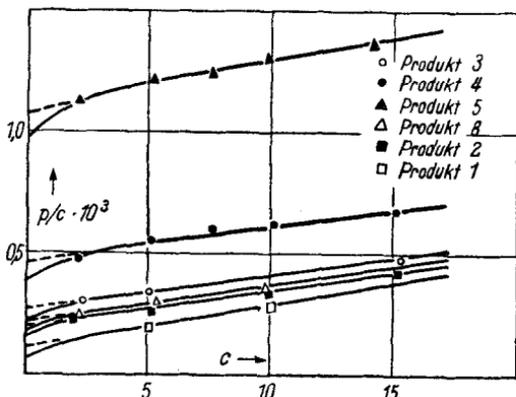


Abb. 7.  $p/c(c)$ -Kurve der Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform (Die punktierte Linie = Extrapolation der  $p/c$ -Werte nach Null)

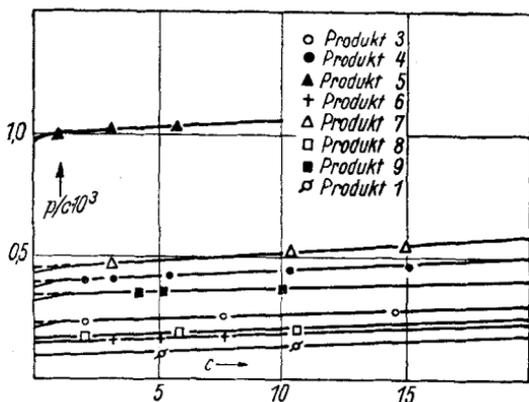


Abb. 8.  $p/c(c)$ -Kurve der Polymethacrylsäuremethylester in Aceton (Punktierte Linie = Extrapolation der  $p/c$  Werte nach Null)

lim-Methode und weiter nach der Formel (2) S. 272 ermittelt. Im folgenden geben wir eine Reihe erster Resultate an, die dazu dienen, die ungefähre Größe der Molekulargewichte und der  $K_m$ -Konstante zu ermitteln<sup>1)</sup>.

Tabelle 21

Osmotische Messungen an Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s korrigiert	DM aus s-Werten	DP
1	5,00	0,95	0,19	0,105	270 000	2500
	10,01	2,75	0,28	0,060	230 000	
					250 000	
2	2,05	0,47	0,23	0,15	155 000	1540
	5,10	1,33	0,26	0,087	170 000	
	9,88	3,34	0,34	0,053	152 000	
	15,10	6,34	0,42	0,038	139 000	
					154 000	
3	2,31	0,70	0,30	0,123	114 000	1140
	5,00	1,72	0,34	0,074	114 000	
	15,25	7,31	0,48	0,036	114 000	
					114 000	
4	2,08	1,01	0,48	0,10	63 900	640
	5,13	2,83	0,55	0,058	63 600	
	7,66	4,54	0,59	0,045	63 400	
	10,07	6,25	0,62	0,038	64 000	
	15,10	10,30	0,68	0,029	64 000	
					64 000	
5	2,12	2,39	1,13	0,064	25 200	250
	5,16	6,27	1,21	0,038	25 200	
	7,53	9,35	1,24	0,031	25 700	
	9,90	12,90	1,30	0,025	25 100	
	14,18	19,40	1,36	0,020	25 200	
					25 300	
8	2,04	0,50	0,25	0,147	144 000	1440
	5,28	1,58	0,30	0,080	142 000	
	9,90	3,44	0,35	0,052	146 000	
					144 000	

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung über die Molekulargewichte der Polymethacrylsäureester und der sich ableitenden  $K_m$ -Konstante wird demnächst von G. V. Schulz u. A. Dinglinger an gleicher Stelle veröffentlicht.

Tabelle 22

 Osmotische Messungen an Polymethacrylsäuremethylester in Aceton  
 bei 27° C

Produkt Nr.	<i>c</i> g/Liter	<i>p</i> · 10 <sup>3</sup>	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	<i>s</i> korrigiert	DM aus <i>s</i> -Werten	DP
1	5,08	0,57	0,11	0,036	270 000	2600
	10,60	1,45	0,14	0,023	240 000	
					260 000	
3	2,00	0,47	0,24	0,040	114 000	1130
	7,55	1,93	0,26	0,020	113 500	
	14,59	4,05	0,28	0,015	112 000	
					113 000	
4	2,00	0,82	0,41	0,031	64 000	640
	3,11	1,29	0,42	0,024	64 000	
	5,24	2,24	0,43	0,019	64 000	
	10,27	4,60	0,45	0,014	64 000	
	15,13	7,00	0,46	0,011	64 000	
				64 000		
5	1,00	1,0	1,0	0,028	25 300	250
	3,12	3,20	1,02	0,016	25 300	
	5,70	5,94	1,04	0,012	25 600	
				25 300		
6	3,02	0,51	0,17	0,039	162 000	1580
	5,00	0,92	0,18	0,029	156 000	
	7,52	1,45	0,19	0,023	154 000	
				158 000		
7	3,09	1,45	0,47	0,023	56 000	540
	10,30	5,36	0,52	0,012	54 600	
	14,95	8,22	0,55	0,010	53 000	
				54 300		
8	1,98	0,36	0,18	0,046	149 000	1500
	5,75	1,12	0,19	0,026	149 000	
	10,50	2,13	0,20	0,019	152 000	
				150 000		
9	4,15	1,50	0,36	0,023	75 200	770
	5,04	1,83	0,36	0,021	75 700	
	9,75	3,57	0,37	0,015	79 000	
				77 000		

In der folgenden Tab. 23 werden die Molekulargewichte der Polymethacrylsäuremethylester in Aceton und Chloroform, die sich nach der lim-Methode und nach der Formel (2) S. 272 errechneten, zusammengestellt. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte stimmen ungefähr überein. Zur

Berechnung der  $K_m$ -Konstante benutzten wir das Mittel der Molekulargewichte, die sich nach der Formel von G. V. Schulz in Aceton und Chloroform ergeben.

Tabelle 23

Vergleich der Molekulargewichte von Polymethacrylsäuremethylester in Aceton und Chloroform nach lim-Werten und nach der Formel von G. V. Schulz

Produkt Nr.	lim $p/c$	Aceton		lim $p/c$	Chloroform	
		DM nach lim $p/c$	DM aus $s$ -Werten		DM nach lim $p/c$	DM aus $s$ -Werten
1	0,10	250 000	260 000	0,11	220 000	250 000
2	—	—	—	0,20	123 000	154 000
3	0,24	102 000	113 000	0,27	91 000	114 000
4	0,40	61 500	64 000	0,46	53 000	64 000
5	1,0	24 600	25 300	1,07	23 000	25 300
6	0,16	154 000	158 000	—	—	—
7	0,45	54 000	54 300	—	—	—
8	0,16	159 000	150 000	0,21	117 000	144 000
9	0,35	70 000	77 000	—	—	—

### 3. $K_m$ -Werte von Polymethacrylsäuremethylester

Viscositätsmessungen an Lösungen der verschiedenen Polymethacrylsäuremethylester wurden in Chloroform und Aceton bei 20° C vorgenommen. Die Chloroformlösungen sind allgemein sehr viel viscoser als die Acetonlösungen, und zwar ist das Verhältnis der  $\eta_{sp}/c$ -Werte der Chloroformlösung und der Acetonlösung nahezu konstant. In Chloroform sind die Polymethacrylester viel leichter löslich als in Aceton, und wir finden auch hier wieder die früheren Beobachtungen bestätigt, daß die Viscosität von Lösungen hochpolymerer Stoffe in guten Lösungsmitteln, in denen die Fadenmoleküle stark solvatisiert sind, höher ist als in schlechten Lösungsmitteln<sup>1)</sup> (vgl. Tab. 24).

Aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten und den nach der osmotischen Methode bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden errechneten wir für Polymethacrylsäuremethylester die  $K_m$ -Werte der Tab. 25. Diese Werte sind in Chloroform wesentlich höher als in Aceton. In beiden Lösungsmitteln zeigen sie einen Gang und sind bei hochmolekularen Produkten kleiner als bei niedermolekularen. In allen Fällen sind hier wie bei den Polyacryl-

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

Tabelle 24  
 Viscositätsmessung an Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform  
 und Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	Lösungs- mittel	c g/Liter	$\eta_r$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Ver- hältnis $\frac{\eta_{sp}}{c}$ Chloroform- Aceton	
1	2500	CHCl <sub>3</sub>	0,80	1,100	0,125	} 2,4	
			1,06	1,136	0,127		
	2600	Aceton	2,77	1,143	0,051		
1,54			1,082	0,053			
2	1540	CHCl <sub>3</sub>	1,29	1,119	0,092		} 2,4
			2,11	1,185	0,089		
	—	Aceton	2,09	1,080	0,038		
3,81			1,150	0,039			
3	1140	CHCl <sub>3</sub>	0,84	1,070	0,083	} 2,1	
			1,93	1,160	0,083		
	1130	Aceton	2,34	1,089	0,038		
3,78			1,153	0,040			
4	640	CHCl <sub>3</sub>	1,58	1,090	0,057		} 2,1
			2,78	1,153	0,055		
	640	Aceton	4,24	1,111	0,026		
3,24			1,084	0,026			
5	250	CHCl <sub>3</sub>	5,06	1,130	0,026	} 1,9	
			3,32	1,088	0,027		
	250	Aceton	13,11	1,182	0,014		
6,64			1,091	0,014			
6	—	CHCl <sub>3</sub>	1,10	1,094	0,086		} 2,2
			1,30	1,114	0,088		
	1580	Aceton	3,40	1,140	0,041		
2,07			1,079	0,038			
7	—	CHCl <sub>3</sub>	1,89	1,093	0,049	} 2,1	
			2,31	1,115	0,050		
	540	Aceton	5,16	1,121	0,023		
3,15			1,075	0,024			
8	1440	CHCl <sub>3</sub>	1,18	1,110	0,093		} 2,2
			1,00	1,090	0,090		
	1500	Aceton	2,72	1,114	0,042		
2,39			1,098	0,041			
9	—	CHCl <sub>3</sub>	1,20	1,082	0,068	} 2,2	
			1,90	1,130	0,069		
	770	Aceton	4,11	1,127	0,031		
3,20			1,103	0,032			

estern und Polyvinylacetaten die  $K_m$ -Werte bedeutend kleiner als die errechneten<sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Über die bei Paraffinen berechneten  $K_m$ -Konstanten vgl. H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 707 (1935), Tab. 14.

Tabelle 25

Bestimmung der  $K_m$ -Konstante von Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform und Aceton

Produkt Nr.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Chloroform		$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Aceton	
		DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$		DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$
1. Polymer. bei 110° C						
1. Fraktion	0,126	2500	0,50	0,051	2600	0,19
6. Polymer. bei 150° C						
1. Fraktion	0,087	1580	0,55	0,040	1580	0,25
2. Polymer. bei 110° C						
2. Fraktion	0,090	1540	0,58	0,039	1540	0,25
8. Polymer. bei 220° C						
1. Fraktion	0,091	1440	0,63	0,041	1500	0,27
3. Polymer. bei 120° C						
1. Fraktion	0,083	1140	0,73	0,039	1130	0,35
9. Polymer. bei 220° C						
2. Fraktion	0,069	770	0,90	0,031	770	0,40
4. Polymer. bei 120° C						
2. Fraktion	0,056	640	0,88	0,026	640	0,40
7. Polymer. bei 150° C						
2. Fraktion	0,050	540	0,92	0,023	540	0,43
5. Polymer. bei 120° C						
3. Fraktion	0,027	250	1,10	0,014	250	0,56
Berechnet aus Paraffinen: 2,14						2,0

## V. Auswertung der Ergebnisse

Nach den vorstehenden Untersuchungen ist das Viscositätsgesetz der linearmakromolekularen Stoffe für Polyvinylacetate, Polymethacrylester und Polyacrylester nicht gültig. Das gleiche Ergebnis wurde auch früher bei den Polyvinylchloriden erhalten<sup>1)</sup>. Berechnet man bei diesen Verbindungen aus den auf osmotischem Weg bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden und den durch Viscositätsmessungen in Sollösungen ermittelten  $\eta_{sp}/c$ -Werten die  $K_m$ -Werte nach Gleichung (4), so sind diese nicht konstant, sondern sie haben einen Gang, und zwar nehmen sie von den niedermolekularen Produkten bis zu den höchstmolekularen Produkten kontinuierlich ab. Dies zeigt folgende graphische Darstellung (Abb. 9).

Die  $K_m$ -Werte der höchstmolekularen Verbindungen sind sehr viel kleiner, als sie sich bei niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen ähnlichen Baues errechnen. Wie schon

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

angeführt, erhält man aus Viscositätsmessungen von solchen Verbindungen einen  $K_m$ -Wert in Acetonlösung von  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , in Chloroformlösung von  $2,14 \cdot 10^{-4}$ . Berechnet man mittels

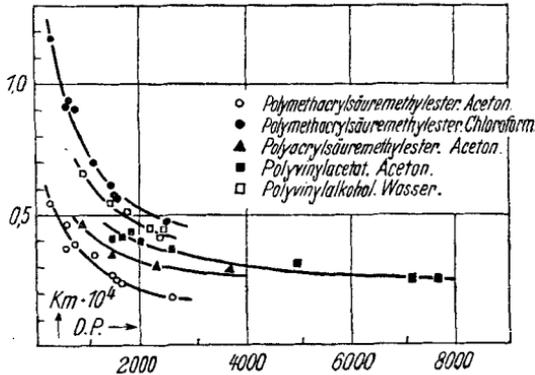


Abb. 9. Abhängigkeit der  $K_m$ -Werte vom Polymerisationsgrad bei Polyvinylverbindungen

dieser Konstanten aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten die Durchschnittspolymerisationsgrade, so sind diese weit niedriger als die nach osmotischen Messungen ermittelten; und zwar sind die letzteren, also die wirklichen Durchschnittspolymerisationsgrade, 3 bis 8 so groß wie die aus Viscositätsmessungen errechneten (vgl. Tab. 26—29).

Tabelle 26

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyvinylacetaten in Aceton ( $K_m$  berechnet =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ )

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
1	7400	920	8,0
2	3650	470	7,7
3 R	2100	400	5,3
3	1800	380	4,9
4 R	1650	340	4,9
4	1450	300	4,8
5	870	220	4,0
Technische Produkte:			
6	7500	910	8,3
7	5000	750	6,7
7 R <sub>1</sub>	2600	520	5,0
7 R <sub>2</sub>	2450	500	4,9
6 R	2250	500	4,5

Tabelle 27

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyvinylalkoholen in Wasser ( $K_m$  berechnet =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ )

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
3 A	1750	470	3,7
4 A	1450	410	3,5
5 A	910	310	2,9
Technische Produkte:			
7 A <sub>1</sub>	2450	520	4,7
7 A <sub>2</sub>	2400	500	4,8
6 A	2200	520	4,2

Tabelle 28

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyacrylsäuremethylester in Aceton ( $K_m$  berechnet =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ )

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
1	3750	570	6,5
2	2350	370	6,3
3	1450	270	5,4
4	870	190	4,5

Tabelle 29

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polymethacrylsäuremethylestern in Aceton und Chloroform ( $K_m$  berechnet in Aceton =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ; in Chloroform =  $2,14 \cdot 10^{-4}$ )

Produkt Nr.	Aceton		DP osmotisch viscosim.	Chloroform		DP osmotisch viscosim.
	DP osmotisch	DP viscosim.		DP osmotisch	DP viscosim.	
1	2600	250	10,5	2500	600	4,2
6	1580	200	7,9	1580	400	4,0
2	1540	190	8,1	1540	420	3,7
8	1500	200	7,5	1440	420	3,5
3	1130	200	5,7	1140	390	2,9
9	770	160	4,8	770	320	2,4
4	640	130	4,9	640	260	2,5
7	540	120	4,5	540	230	2,3
5	250	70	3,6	250	125	2,0

Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Linearkolloide ist bei Naturprodukten, bei Cellulosen und Cellulosederivaten<sup>1)</sup> und ebenso bei Mannanen<sup>2)</sup> und ihren Derivaten bewiesen, und zwar sind hier die  $K_m$ -Werte von hemikolloiden Gliedern der Reihe vom Polymerisationsgrad 20 bis zu den höchstmolekularen Vertretern vom Polymerisationsgrad 2000 konstant. Synthetisch ließen sich dagegen nur relativ kurzgliederige Verbindungen herstellen, für die das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gilt. Dieses ist z. B. gültig für niedermolekulare Paraffine, Ester, Amine<sup>3)</sup>, ferner für Polyester<sup>4)</sup> mit einer Kettengliederzahl bis 350. Stellt man höhermolekulare Polyester her, so treten Abweichungen ein, und zwar in dem gleichen Sinn wie bei den obigen Polyvinylverbindungen. Die osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrade dieser Polyester sind weit höher als die durch Viscositätsmessungen ermittelten. Bei diesen Polyestern beruhen aber die Abweichungen zum Teil darauf, daß nicht einfache Fadenmoleküle vorliegen, sondern daß diese infolge von Nebenreaktionen verzweigt sind.

Die Abweichungen vom Viscositätsgesetz, die sämtliche bisher untersuchten Polyvinylderivate zeigten, können darauf beruhen, daß infolge von unbekanntem Nebenreaktionen Verzweigungen eingetreten sind. Diese Verzweigungen mußten sich mit steigendem Molekulargewicht immer stärker bemerkbar machen, sie müßten also derart erfolgen, daß nach einer bestimmten Zahl von normal polymerisierenden Grundmolekülen plötzlich eines anormal reagiert, das dann zu einer Verzweigung Anlaß gibt. Gegen diese Annahme spricht die Feststellung, daß bei allen Polyvinylverbindungen der Gang der  $K_m$ -Werte ein ungefähr gleichartiger ist, wie die graphische

---

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937); H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 47 (1938).

<sup>2)</sup> Vgl. die vorstehende Arbeit von E. Husemann.

<sup>3)</sup> H. Staudinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 434 (1934).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

Darstellung (Abb. 9) zeigt. Ferner wurden Methacrylsäureester unter den verschiedensten Versuchsbedingungen polymerisiert; dabei hätte man, nach den Erfahrungen bei der Polymerisation des Styrols zu schließen, Produkte erhalten müssen, die einen verschiedenen Verzweigungsgrad besitzen. Dies ist aber nicht der Fall. Bei diesen Polyvinylverbindungen sind vielmehr die  $K_m$ -Werte nur abhängig von der Größe der Fadenmoleküle, also nur abhängig vom Polymerisationsgrad, dagegen unabhängig von der speziellen Darstellung des Produktes. Bei den Polystyrolen dagegen haben die verschiedenen Fraktionen eines bei einer bestimmten Temperatur hergestellten Produktes dieselben  $K_m$ -Werte, weisen also ungefähr den gleichen Verzweigungsgrad auf<sup>1)</sup>. Die  $K_m$ -Werte der bei höherer Temperatur hergestellten Polystyrole sind dagegen unabhängig von ihrem Durchschnittspolymerisationsgrad und kleiner als die der bei tiefer Temperatur gewonnenen Produkte (vgl. Tab. 30).

Tabelle 30

$K_m$ -Konstanten von Polystyrolen verschiedenen Verzweigungsgrades

Polymeris.-Temp.	Fraktion	DM osmotisch	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
20°	I	638 000	79	1,25
	II	402 000	46	1,15
	III	193 000	24	1,25
80°	I	516 000	33,2	0,65
	II	420 000	27,2	0,65
	III	364 000	20,3	0,56
	IV	232 000	13,5	0,58
132°	II	335 000	17,0	0,51
	III	195 000	10,0	0,51
	IV	175 000	8,7	0,50
	V	110 000	5,6	0,51

Es ist deshalb möglich, daß für die Polyvinylverbindungen das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle nicht gilt, da deren Fadenmoleküle in Lösungen nicht langgestreckt wie die der Cellulose und ihrer Derivate sind, sondern Krümmungen aufweisen, und zwar um so stärkere, je länger die Fadenmole-

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 2320 (1935). G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 184 (1937).

küle sind. In diesem Falle hätte man zwischen 2 Gruppen von Fadenmolekülen zu unterscheiden: die erste Gruppe mit relativ starren, langgestreckten Fadenmolekülen in Lösung. Hierher gehören die Cellulosen und ihre Derivate, ferner die relativ niedermolekularen Polyester. Die zweite Gruppe umfaßt die synthetischen Polyvinylverbindungen, die in Lösung mehr oder weniger gekrümmte Fadenmoleküle enthalten.

Über den Polymerisationsgrad dieser Fadenmoleküle geben nur osmotische Messungen Aufschluß. Dagegen kann man aus Viscositätsmessungen auf die ungefähre Länge der Fadenmoleküle in Lösung schließen. Die kolloiden Eigenschaften der Lösungen, also ihre Viscosität, ebenso die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, hängen vor allem von der Länge der Moleküle ab. Es ist darum die Feststellung wichtig, daß außerordentlich hochpolymere Produkte, wie z. B. die höchstmolekularen Polyvinylacetate und Polymethacrylester, in Lösung den mesokolloiden und nicht den eukolloiden Verbindungen gleichen<sup>1)</sup>.

Die Entscheidung, ob Verzweigungen oder Biegsamkeit der Moleküle die Ursache des abweichenden Verhaltens der Polyvinylverbindungen sind, ist wichtig; denn von der Form der Makromoleküle hängt das physikalische Verhalten der Stoffe im festen Zustand und in Lösung weitgehend ab.

Interessant ist auf alle Fälle die Feststellung, daß bisher nur bei Naturprodukten unverzweigte Fadenmoleküle bedeutender Länge aufgefunden wurden, für die das Viscositätsgesetz gültig ist, daß aber solche Fadenmoleküle sich synthetisch bisher nicht haben herstellen lassen.

Wenn man früher aus Viscositätsmessungen mittels der  $K_m$ -Konstanten von niedermolekularen Paraffinen die Molekulargewichte von synthetischen Kunststoffen bestimmte, so konnte man sich nicht erklären, warum scheinbar relativ niedermolekulare Stoffe wie Polyvinylacetate und Polymethacrylester derart wertvolle physikalische Eigenschaften aufweisen. Diese Molekulargewichte betragen aber  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{10}$  der wirklichen. Diese Stoffe sind also in der Tat makromolekulare Verbindungen von sehr hohem Polymerisationsgrad.

<sup>1)</sup> Über das Viscositätsverhalten dieser Verbindungen wird in einer anderen Arbeit berichtet.

Es ist für die Technik wichtig, bei diesen synthetischen Kunststoffen das Durchschnittsmolekulargewicht, also den Durchschnittspolymerisationsgrad, in einfacher Weise zu bestimmen. Osmotische Messungen kommen für technische Arbeiten wegen ihrer langen Dauer praktisch nicht in Betracht. Dagegen lassen

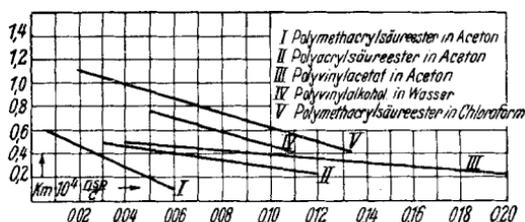


Abb. 10. Abhängigkeit der  $K_m$ -Werte von den  $\eta_{sp}$ -Werten einer Reihe von Polyvinylverbindungen

sich sehr rasch durch Viscositätsmessungen im Gebiet der Sol-lösungen die  $\eta_{sp}/c$ -Werte dieser Verbindungen ermitteln. Aus der Abb. 10 kann man für die verschiedenen Polyvinylverbindungen aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten die  $K_m$ -Werte ablesen, und aus diesen den Durchschnittspolymerisationsgrad nach (4) errechnen. So werden Viscositätsmessungen auch bei diesen Produkten ihre große Bedeutung beibehalten, da sie eine rasche Orientierung über die Größe des Molekulargewichtes ermöglichen.

Den Direktoren der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen und Höchst, und der Gesellschaft für elektrochemische Industrie Dr. Alexander Wacker, G.m.b.H. München, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung monomerer und polymerer Vinylverbindungen gedankt.