

## Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren

Von R. Houwink

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. September 1940)

Neuerdings wurde von Staudinger<sup>1)</sup> und Warth eine Untersuchung über bestimmte Polyester veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, daß bei diesen Stoffen keine Übereinstimmung zwischen dem viscosimetrisch und dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht besteht. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wird von ihnen angenommen, daß die Moleküle der Polyester nicht gerade, sondern verzweigt oder geknäuel<sup>2)</sup> sind. Bekanntlich beruht die Molekulargewichtsbestimmung auf viscosimetrischem Wege nach Staudinger<sup>3)</sup> auf der Annahme, daß die spezifische Viscosität proportional mit dem Molekulargewicht  $M$  ansteigt

$$(1) \quad \eta_{sp} = K c M_{visc.}$$

$c$  = Konzentration.

Es sei nun darauf hingewiesen, daß Kuhn<sup>4)</sup> für gelöste Knäuel von bestimmtem Polymerisationsgrade berechnet hat, daß die spezifische Viscosität mit  $N^{0,8}$  bis  $N^{0,9}$  zunimmt, wenn  $N$  die Zahl der Kettenglieder ist. Weil  $N$  dem wirklichen Molekulargewicht  $M_{winkl.}$  proportional ist, läßt sich daher schreiben:

$$(2) \quad \eta_{sp} = K_1 c M_{winkl.}^{0,8 \text{ bis } 0,9}$$

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

<sup>2)</sup> Hydrodynamisch gesehen wird es wohl wenig ausmachen, ob Verzweigungen oder Knäuel vorliegen.

<sup>3)</sup> H. Staudinger, Die hochmol. Verb., Berlin 1932.

<sup>4)</sup> W. Kuhn, Angew. Chem. 49, 858 (1936).

Nimmt man weiter an, daß auf osmotischem Wege das wirkliche Molekulargewicht — es sei, daß Ketten oder Knäuel vorliegen — bestimmt wird, dann sollte es also einfach sein, mit Hilfe der Formeln (1) und (2) auszumachen, welche Molekülform vorliegt.

Wir haben nun auf rechnerischem Wege untersucht, ob die Kuhnsche Formel (2) sich mit den osmotischen Ergebnissen von Staudinger und Warth vereinbaren läßt, und dabei zeigte es sich, daß dies nicht genau der Fall ist. Man kann nun versuchen, durch Abänderung der Formel (2) den experimentellen Ergebnissen näher zu kommen, und aus dieser Überlegung haben wir in Abb. 1 den Logarithmus des osmotisch gefundenen Molekulargewichtes gegen den Logarithmus des viscosimetrisch bestimmten aufgetragen, und zwar auf Grund folgender Erwägung.

Formel (2) läßt sich allgemein schreiben:

$$(3) \quad \text{Log } \eta_{sp} = n \text{Log } M_{\text{wirkl.}} + K',$$

wenn  $n$  der Exponent (in diesem Falle 0,8 bis 0,9) ist.

Unter Berücksichtigung der Formel (1) ist also:

$$(4) \quad \text{Log } M_{\text{visc.}} = n \text{Log } M_{\text{wirkl.}} + K''$$

In Abb. 1 werden die Daten verschiedener Meßserien aus der Arbeit von Staudinger und Warth in der erwähnten Weise gegeneinander aufgetragen.  $K''$  wird durch die von der Abszisse abgeschnittenen Stücke dargestellt.

Es ergibt sich hieraus, daß innerhalb der Meßfehler tatsächlich gerade Linien erhalten werden, wie man auf Grund der Formel (4) erwarten durfte. Aus dem Neigungswinkel läßt sich der Exponent  $n = 0,6$  ableiten, und man erhält dann an Stelle der Kuhnschen Formel:

$$(5) \quad \eta_{sp} = K_1 c M_{\text{wirkl.}}^{0,6}$$

Es wird also eine Abweichung vom Kuhnschen Exponenten  $n = 0,85$  gefunden, und es läßt sich die Frage stellen, welche Ursache hierfür gelten kann. Es kann sein, daß die Knäuel der Polyester ungenügend dem idealen Knäuel, der den Rechnungen von Kuhn zugrunde liegt, nahe kommen, eine Möglichkeit, die von Kuhn ohne weiteres offen gelassen wird. Es ist z. B. möglich, daß die Polyesterknäuel infolge des Vor-

handenseins von polaren Gruppen kompakter sind als die lockeren Knäuel, welche Kuhn in seiner Berechnung voraussetzt. Um hierüber weiter zu entscheiden, wird es notwendig sein, viel mehr und genaues experimentelles Material an verschiedenartigen (Knäuel-) Systemen zu sammeln. Es muß näm-

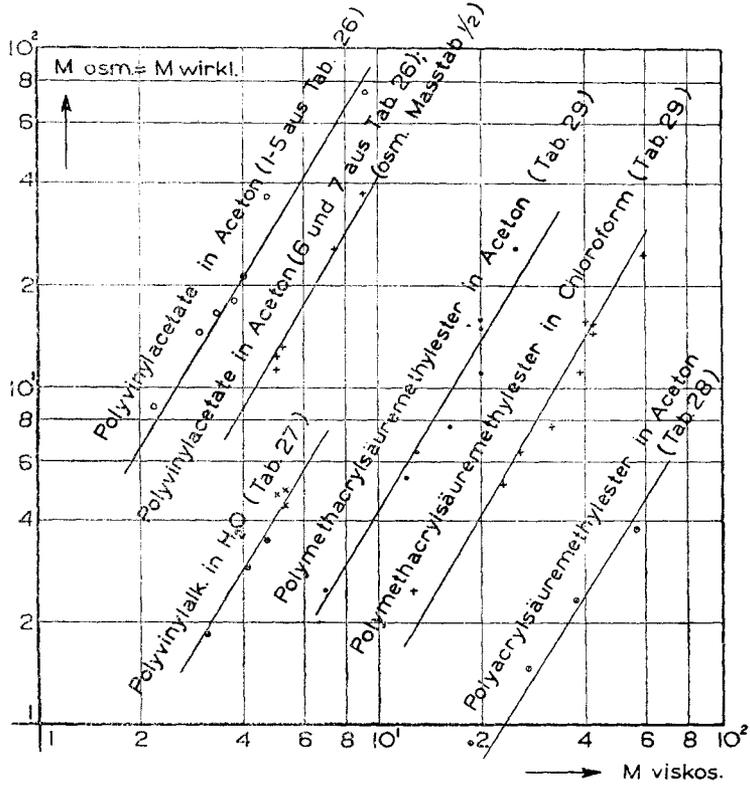


Abb. 1. Wenn man die osmotisch bestimmten Molekulargewichte gegen die viscosimetrisch bestimmten aufträgt, bekommt man gerade Linien mit einer Neigung, die  $n = 0,6$  in Formel (4) entspricht. Der Deutlichkeit wegen sind die Linien in der Abb. 1 auseinander geschoben worden, weil sie sonst fast zusammenfallen würden. Dies ergibt sich aus den nachfolgenden Werten von  $K''$  (für die Linien von links nach rechts): 3,8; 4,3; 4,7; 2,4; 4,8; 3,4.

lich zugegeben werden, daß die Streuungen in den Meßpunkten um die geraden Linien von Abb. 1 herum noch zu groß sind, um mit genügender Sicherheit den Exponenten  $n$  zu be-

stimmen<sup>1)</sup>. Die weitere experimentelle Prüfung liegt jedoch leider nicht auf unserem Wege; es war nur unsere Absicht, zu versuchen, in die scheinbare Unstimmigkeit, die Staudinger und Warth zwischen den viscosimetrisch und osmotisch gemessenen Molekulargewichten gefunden haben, etwas mehr Licht zu bringen.

#### Zusammenfassung

Auf Grund einer graphischen Methode wird versucht, die von Staudinger und Warth gefundene Diskrepanz zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Molekulargewichten bei Polyestern näher zu deuten. Anknüpfend an die Kuhnsche Formel für den Zusammenhang zwischen Knäuelvolumen (Molekulargewicht) und Viscosität in Lösung wird eine Formel (5):

$$(5) \quad \eta_{sp} = K_1 c M_{\text{wirkl.}}^{0,6}$$

gefunden, welche insoweit von der Kuhnschen abweicht, daß von Kuhn der Exponent auf 0,85 berechnet wird. Eine Erklärung hierfür wird angedeutet.

---

<sup>1)</sup> So läßt sich z. B. die Gerade für die Zahlen der Tab. 28 auch so ziehen, daß  $n = 0,75$  gefunden wird.

Delft, den 14. September 1940.

Anschr. d. Verf.: Dr. R. Houwink, Wassenaar (Holland), Nassaulaan 13.