

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

Über die Konstitution der Butadienpolymerisate

259. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **H. Staudinger** und **Kl. Fischer**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1940)

Es werden an Lösungen von Butadienpolymerisaten osmotische und viscosimetrische Messungen ausgeführt und daraus die K_m -Werte berechnet. Die K_m -Werte von diesen Stoffen mit verzweigten Molekülen sind annähernd gleich groß wie die von Kautschuk. Daraus wird gefolgert, daß auch die Makromoleküle des Kautschuks verzweigt sind, wenn auch die Art der Verzweigung eine andere wie bei den Butadienpolymerisaten sein muß.

1. Über die Verzweigung in den Makromolekülen der Polybutadiene

Bei der Polymerisation des Butadiens entstehen Polymerisationsprodukte, deren Makromoleküle Verzweigungen aufweisen. Die Aneinanderlagerung der Butadienmoleküle zu Polymeren kann ganz verschiedenartig erfolgen²⁾. Dieselbe findet nicht ausschließlich in 1,4-Stellung (vgl. Formel 1) oder 1,2-Stellung (vgl. Formel 2) statt, sondern bei der Polymerisation tritt eine Addition in 1,2 und 1,4-Stellung ein (vgl. Formel 3a und 3b). Dadurch bilden sich stark verzweigte

¹⁾ Zugleich 50. Mitteilung über Kautschuk; 258. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen und 49. Mitteilung über Kautschuk H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

²⁾ Auf die verschiedenen Möglichkeiten des Baues hat E. Konrad hingewiesen; vgl. E. Konrad, Kautschuk 13, 1 (1937); Vortrag auf dem 10. Internationalen Chemikerkongreß in Rom 1938.

Moleküle aus, da die Seitenketten mit ihren Doppelbindungen weitere Butadienmoleküle entweder in 1,2- oder in 1,4-Stellung anlagern. Schließlich ist es nicht ausgeschlossen, daß sich in geringem Maße auch zwei Butadienmoleküle primär nach einer Diensynthese zu Vinylcyclohexen zusammenlagern¹⁾, das nach Aktivierung seiner Doppelbindungen mit weiteren Butadienmolekülen in 1,2- und 1,4-Stellung reagiert²⁾.

Die technische Polymerisation des Butadiens wurde zuerst mit Natrium (Zahlenbuna) ausgeführt³⁾. Heute polymerisiert man das Butadien meist in emulgiertem Zustand⁴⁾, wobei auch Mischpolymerisate (Buchstabenbuna) hergestellt werden⁵⁾. Letztere wurden in der folgenden Arbeit nicht untersucht, da sie in der Regel unlöslich bzw. begrenzt quellbar sind, so daß man weder die Größe noch die Gestalt ihrer Makromoleküle im Gegensatz zu denen der löslichen Natriumpolymerisate und Emulsionspolymerisate bestimmen kann.

Einen Einblick in die Konstitution des Polybutadiens bekommt man durch Ozonspaltung. Dabei erhält man nur geringe Mengen (etwa 20%) von Bernsteinsäure bzw. Succinaldehyd⁶⁾, die als Hauptprodukt auftreten sollten, wenn dem Polybutadien Formel (1) zukäme. Weiter gewinnt man bei der Ozonspaltung auch keine reine hochpolymere Polyacrylsäure bzw. deren Aldehyd, die aus einem Polybutadien der Formel (2) entstehen sollten⁷⁾. Vielmehr bildet sich ein Gemisch von nieder- und höhermolekularen Spaltprodukten,

¹⁾ F. Hofmann u. L. Tank, Z. angew. Chem. 25, 1465 (1912); K. Alder u. H. F. Riekert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 373 (1938).

²⁾ E. Konrad vertritt die Ansicht, daß das Vinylcyclohexen sich der weiteren Polymerisation mit Butadien entzieht; weiter besteht noch die Möglichkeit, daß die Makromoleküle sich gegenseitig verketteten und vernetzen; vgl. E. Konrad, Kautschuk 13, 1 (1937).

³⁾ Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.; F.P. 687 773; F.P. 687 808; F.P. 688 592; E.P. 334 184.

⁴⁾ Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.; E.P. 283 840; E.P. 294 661; E.P. 294 963; E.P. 286 272; E.P. 300 167.

⁵⁾ Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.; E.P. 360 822; D.R.P. 542 646; D. R. P. 542 647.

⁶⁾ R. Hill, I.R. Lewis u. I.L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. 35, 1067 (1939).

⁷⁾ R. Pummerer, Kautschuk 10, 149 (1934).

die aus Anlagerungsprodukten entsprechend Formel (3 a) und (3 b) entstehen können.

Bei neueren Untersuchungen wurde die Butan-1,2,4-Tricarbonsäure unter den Spaltstücken des Ozonabbaus aufgefunden¹⁾; damit ist der sichere Beweis für das Auftreten von Verzweigungen in den Polybutadienmolekülen geliefert, da eine solche Säure nur aus einem Polymerisationsprodukt der Formel (3 a) entstehen kann. Daß ein Butadienmolekül andere reaktionsfähige Moleküle nicht nur in 1,4-Stellung, sondern auch in 1,2-Stellung addiert, ist durch die Anlagerung von Butyllithium an Butadien bewiesen²⁾.

Auf einen komplizierteren Bau der Makromoleküle des Polybutadiens wurde früher daraus geschlossen, daß das Hydrierungsprodukt nicht ein normaler hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff ist³⁾. Ein solcher sollte sich bei der Hydrierung bilden, wenn dem Polybutadien Formel (1) zukäme. Ein unverzweigter hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und kristallisiert gut⁴⁾. Das Hydropolybutadien hat dagegen ein ähnliches Aussehen wie Hydrokautschuk, es ist eine amorphe Masse, die sich in organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht auflöst. Ein hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff kann leicht löslich sein, wenn er Seitenketten trägt⁵⁾; letztere können nur dann im Reduktionsprodukt auftreten, wenn schon das Ausgangsmaterial verzweigte Makromoleküle enthält.

¹⁾ R. Hill, I. R. Lewis u. I. L. Simonsen, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1067 (1939).

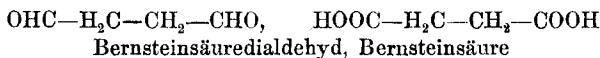
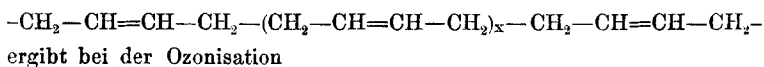
²⁾ K. Ziegler u. K. Bär, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 257 (1928); K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 13 (1934); K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer, *Liebigs Ann. Chem.* **542**, 90 (1939).

³⁾ H. Staudinger, *Kautschuk* **10**, 192 (1934).

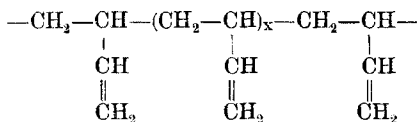
⁴⁾ Vgl. über die Herstellung von hochmolekularen normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bei der Reduktion des Kohlenoxyds Fr. Fischer u. H. Tropsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 830 (1926); Fr. Fischer u. H. Pichler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 327 (1939).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 221 (1932).

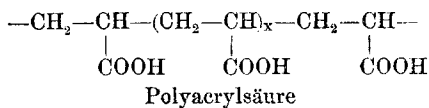
Formel 1. 1,4-Addition:



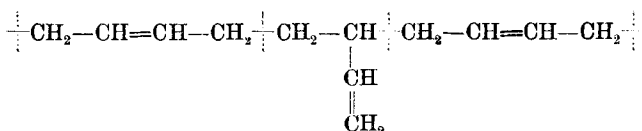
Formel 2. 1,2-Addition:



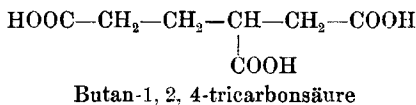
ergibt bei der Ozonisation



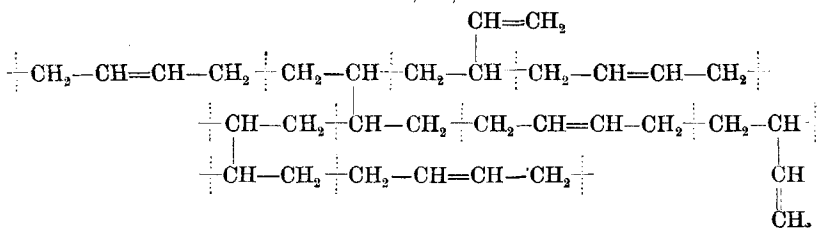
Formel 3 a. 1,2-1,4-Addition:



ergibt bei der Ozonisation



Formel 3 b. 1,2-1,4-Addition:



ergibt bei der Ozonisation verschiedene Spaltprodukte.

Wir untersuchten einige technische Polybutadiene, bestimmten das Molekulargewicht von verschiedenen Produkten nach der osmotischen Methode und berechneten weiter auf Grund von Viscositätsmessungen die K_m - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Werte. Wir gingen dabei von der Auffassung aus, daß diese Poly-

butadiene infolge der Verzweigungen der Moleküle niedrige K_n - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Werte aufweisen müssen, und zwar niedrigere als der Kautschuk selbst; denn bei verzweigten Molekülen ist die Zahl der die Hauptkette bildenden Grundmoleküle im Vergleich zu der Gesamtzahl der Grundmoleküle, aus denen das Makromolekül entstanden ist, kleiner als bei unverzweigten Fadenmolekülen, bei denen die gesamten Grundmoleküle die Kette aufbauen.

2. Reinigung der Produkte.

Wir untersuchten ein Natriumpolymerisat B 85 und zwei Emulsionspolymerisate, die uns von der Technik zur Verfügung gestellt worden waren¹⁾. Von diesen war das eine mit viel Regler, das andere mit wenig Regler hergestellt. Alle drei Buna-sorten waren in organischen Lösungsmitteln löslich. Im Gegensatz dazu sind die Mischpolymerisate mit Styrol- und Acrylsäurenitril (Buchstabenbuna) infolge starker Vernetzungen der Fadenmoleküle keine löslichen, unbegrenzt quellbaren, sondern mehr oder weniger unlösliche, begrenzt quellbare Produkte. Auch die löslichen Bunasorten werden beim Stehen an Licht und Luft sehr rasch unlöslich, da ähnlich wie beim Kautschuk durch Sauerstoffatome eine gegenseitige Vernetzung der Fadenmoleküle eintritt. Dadurch geht das lösliche, unbegrenzt quellbare Molekülkolloid in ein begrenzt quellbares, unlösliches über²⁾. Diese Umwandlung erfolgt häufig nach einigen Tagen, und zwar sind die durch Umfällen gereinigten Produkte empfindlicher als die technischen Rohprodukte, weil die Antikatalysatoren (Phenyl- β -Naphthylamin), die die Autoxydation verhindern, entfernt worden sind. Auch die Lösungen von Buna werden an Luft und Licht sehr leicht verändert, und zwar beobachteten wir häufig, daß die Viskosität solcher Lösungen infolge der Verkettung von Makromolekülen zunimmt.

¹⁾ Für das Entgegenkommen danken wir den Direktionen der I. G.-Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen und Leverkusen bestens.

²⁾ Vgl. O. E. Leupold in H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen; Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer Berlin 1932, S. 442. Die Fadenmoleküle werden durch Brücken miteinander verkettet; ihr Bau ist zu vergleichen mit dem der Mischpolymerisate des Styrols und p-Divinylbenzols. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1164 (1934); derselbe u. E. Husemann, ebenda, 68, 1618 (1935).

Zur Reinigung wurden die technischen Butadienpolymerisate zuerst mit Aceton 1—2 Tage extrahiert; dann wurden die Kohlenwasserstoffe in Toluol gelöst und diese Lösung von unlöslichen Teilen durch Filtrieren durch ein Baumwollfilter befreit. Um das Filtrieren zu erleichtern, setzt man zweckmäßig die Viscosität der Toluollösung durch Zusatz von wenig Aceton herab. Dabei entquellen die ungelösten Teile etwas und können so leichter abfiltriert werden. Schließlich wurde durch ein Soxhletfilter und weitporige Papierfilter filtriert. Die Lösungen der Butadienpolymerisate wurden durch Zusatz von Methanol ausgefällt und dann wieder in Toluol gelöst; aus diesen Toluollösungen wurden einzelne Fraktionen durch allmählichen Zusatz von Methanol abgeschieden. Dabei wurde regelmäßig die erste Fraktion verworfen, da diese Verunreinigungen enthält. Die einzelnen Fraktionen wurden durch nochmaliges Umfällen gereinigt. Die so gewonnenen Butadienpolymerisate wurden nicht im festen Zustand, sondern in Lösung aufbewahrt, da die festen Produkte zu schnell unlöslich werden. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Eindampfen bestimmt.

Wie bei den Untersuchungen des Kautschuks und der Guttapercha müssen sämtliche geschilderten Operationen unter peinlichstem Sauerstoffausschluß vorgenommen werden; es wurden Gefäße aus braunem Glas benutzt, um Veränderungen der Polymerisate durch Licht zu vermeiden. Bei sämtlichen nachher beschriebenen osmotischen Bestimmungen und Viscositätsmessungen wurden die gleichen Vorsichtsmaßregeln angewandt¹⁾.

Daß die angewandten Polybutadiene annähernd rein sind, zeigen folgende Analysen (vgl. Tab. 1).

3. Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden wie bei Kautschuk in Osmometerzellen aus V 4 A-Stahl²⁾ in Toluol unter Luft- und

¹⁾ Bei den Butadienpolymerisaten wurde in gleicher Weise wie beim Naturkautschuk gearbeitet; vgl. H. Staudinger u. K. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

²⁾ Der Direktion der Firma Friedr. Krupp, A.-G. Essen danken wir bestens für ihr Entgegenkommen, uns V 4 A-Stahl zur Konstruktion dieses Osmometers zur Verfügung zu stellen.

Tabelle 1
Analysen der Butadienpolymerisate

Produkt	DP	% C	% H	% Asche von der Analyse abgezogen
Natriumpolymerisat B 85:				
Leichter lösliche Fraktion	1450	88,69	11,28	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	2400	88,50	11,16	„
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:				
Leichter lösliche Fraktion	1000	88,73	11,34	aschefrei
Mittlere Fraktion	1400	87,20	11,58	„
Schwerer lösliche Fraktion	2100	87,61	11,06	0,28
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:				
Leichter lösliche Fraktion	4300	88,48	11,43	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	8200	88,86	11,29	„
Ber. für $(C_4H_6)_x$: C ^o / _o : 88,81 H ^o / _o : 11,19				

Lichtausschluß ausgeführt, und zwar wurden nur die Versuche berücksichtigt, bei denen die Viscosität der Lösungen vor und nach der Messung nahezu unverändert blieb¹⁾.

Tabelle 2
Osmotische Messungen an Butadienpolymerisaten in Toluol

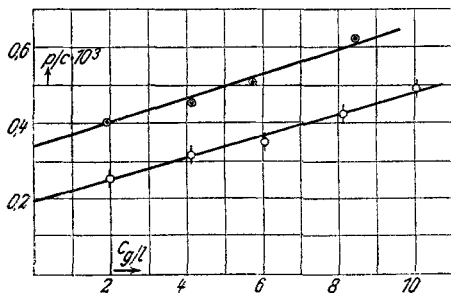
c_g/Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s	DM	DP
Natriumpolymerisat B 85: Leichter lösliche Fraktion					
1,90	0,76	0,40	0,125	81 000	
4,06	1,83	0,45	0,088	85 000	
5,72	2,90	0,51	0,073	83 000	
8,40	5,18	0,62	0,058	78 000	
				81 000	
Schwerer lösliche Fraktion					
2,00	0,50	0,25	0,150	140 000	
4,00	1,26	0,31	0,100	129 000	
6,05	2,10	0,35	0,082	141 000	
8,02	3,33	0,42	0,070	134 000	
10,2	4,98	0,49	0,058	123 000	
				133 000	
Emulsionsbuna mit viel Regler: Leichter lösliche Fraktion					
2,15	1,15	0,54	0,077	55 000	
5,80	3,78	0,65	0,049	53 000	
7,91	5,30	0,67	0,042	55 000	
				54 000	

¹⁾ Die spezifische Viscosität der Lösungen sank nicht in einigen Fällen, sondern stieg um 1—2% an.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s	DM	DP
Mittlere Fraktion					
2,14	0,82	0,38	0,092	80 000	
3,99	1,58	0,40	0,070	87 000	
5,99	2,97	0,50	0,054	74 000	
7,93	4,36	0,55	0,046	70 000	
				78 000	1400
Schwerer lösliche Fraktion					
1,85	0,49	0,27	0,106	115 000	
3,70	1,08	0,29	0,082	121 000	
4,60	1,53	0,33	0,074	112 000	
				116 000	
Emulsionsbuna mit wenig Regler: Leichter lösliche Fraktion					
2,07	0,34	0,16	0,169	230 000	
3,95	0,80	0,20	0,120	230 000	
6,24	1,64	0,26	0,092	217 000	
8,30	2,47	0,30	0,077	230 000	
				227 000	4300
Schwerer lösliche Fraktion					
1,90	0,17	0,09	0,230	490 000	
3,10	0,35	0,11	0,175	450 000	
4,00	0,53	0,13	0,145	440 000	
6,05	1,10	0,18	0,110	400 000	
8,30	1,90	0,23	0,090	430 000	
				440 000	

Es wurden aus den p/c -Werten bei verschiedenen Konzentrationen die $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Werte durch graphische Extrapolation ermittelt.



Natriumpolymerisat B 85
 ⊙ Leichter lösliche Fraktion
 ○ Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 1. $(p/c)c$ -Kurven vom Butadienpolymerisat B 85 in Toluol bei 27° C

Die aus den $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Werten erhaltenen Molekulargewichte wurden zur Berechnung der s -Werte nach der Formel von G. V. Schulz benutzt¹⁾. Die s -Werte der verschiedenen Polymerisate fallen nicht auf eine Gerade, ein Zeichen dafür, daß

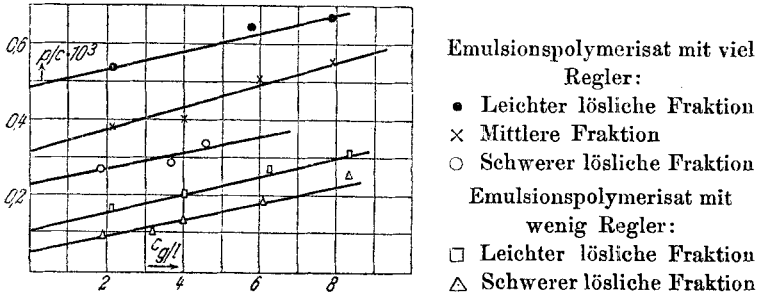


Abb. 2. (p/c) c -Kurven von Emulsionspolymerisaten mit wenig und viel Regler in Toluol bei 27° C

dieselben nicht polymerhomolog sind; die s -Werte der Emulsionspolymerisate mit viel Regler liegen auf einer Geraden, die verschieden ist von der der Emulsionspolymerisate mit wenig Regler und der der Natriumpolymerisate. Die s -Werte der beiden letzteren fallen auf eine Gerade.

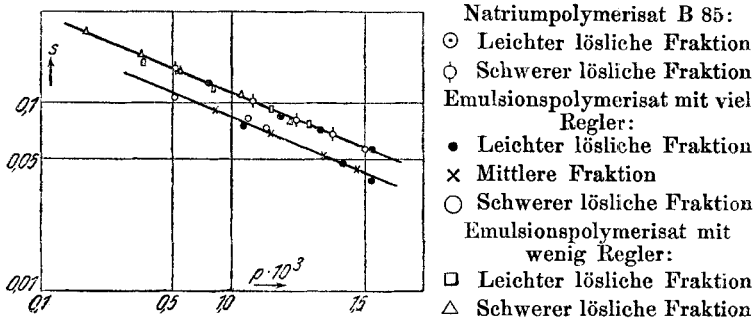


Abb. 3. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) beim Natriumpolymerisat B 85 und bei Emulsionspolymerisaten mit viel und wenig Regler in Toluol bei 27° C

Tab. 3 bringt eine Zusammenstellung der Durchschnittspolymerisationsgrade der Butadienpolymerisate nach den \lim - und s -Werten.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

Tabelle 3

Vergleich der Durchschnittspolymerisationsgrade von Butadienpolymerisaten nach der limes - Methode und nach s -Werten

Produkt	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$	DP aus s -Werten
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,34	1300	1450
Schwerer lösliche Fraktion.	0,19	2300	2400
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,49	900	1000
Mittlere Fraktion	0,32	1350	1400
Schwerer lösliche Fraktion.	0,23	1900	2100
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,11	4000	4300
Schwerer lösliche Fraktion.	0,05	8800	8200

4. Ermittlung der K_m - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Werte von Butadienpolymerisaten

Die spezifische Viscosität der verschiedenen Butadienpolymerisate wurde in Toluol bei 20° C im Gebiet der Lösungen unter Luft- und Lichtausschluß bestimmt; und zwar wurden für die Bestimmung jedes η_{sp}/c -Wertes bzw. jeder Viscositätszahl mindestens 2 Einwaagen gemacht (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Lösungen von Butadienpolymerisaten in Toluol bei 20° C

Produkt	$c_{\text{g/Liter}}$	η_r	η_{sp}/c
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,452	1,066	0,146
	0,512	0,073	0,142
Schwerer lösliche Fraktion.	0,528	1,174	0,330
	0,536	0,176	0,329
Emulsionspolymeris. mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,988	1,160	0,162
	0,783	1,124	0,159
Mittlere Fraktion	0,720	1,158	0,220
	0,700	1,155	0,221
Schwerer lösliche Fraktion.	0,450	1,131	0,291
	0,520	1,147	0,283
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,642	1,233	0,363
	0,660	1,235	0,357
Schwerer lösliche Fraktion.	0,414	1,232	0,561
	0,418	1,237	0,567

Die Temperaturabhängigkeit, also das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte von 60° C zu dem bei 20° C ist etwa 0,95, hat also dieselbe Größe wie bei Kautschuk- und Guttaperchalösungen¹⁾ (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Vergleich der η_{sp}/c -Werte von Lösungen der Butadienpolymerisate bei 20° C und bei 60° C

Produkt	η_{sp}/c	η_{sp}/c	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60}^\circ \text{ C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20}^\circ \text{ C}}$
	20° C	60° C	
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,146	0,139	0,95
	0,142	0,133	0,94
Schwerer lösliche Fraktion	0,330	0,318	0,96
	0,329	0,310	0,94
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,162	0,158	0,98
	0,159	0,149	0,94
Mittlere Fraktion	0,220	0,204	0,93
	0,221	0,209	0,95
Schwerer lösliche Fraktion	0,291	0,269	0,93
	0,283	0,266	0,94
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,363	0,346	0,95
	0,357	0,340	0,95
Schwerer lösliche Fraktion	0,561	0,524	0,93
	0,582	0,530	0,91

Aus den Viscositätszahlen und den nach der osmotischen Methode ermittelten Molekulargewichten wurden wieder die K_m - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Werte berechnet (vgl. Spalte 5 und 6 der Tab. 6). Sie haben wie bei Kautschuk und Guttapercha ungefähr $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ des Betrages der K_m - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Werte, die aus Viscositätsmessungen von niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen erhalten wurden²⁾.

5. Über den Bau der Makromoleküle der Butadienpolymerisate und des Kautschuks

Berechnet man aus den Viscositätszahlen der Butadienpolymerisate ihre Durchschnittspolymerisationsgrade mittels der bei

¹⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

²⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 707 (1935).

niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen gefundenen Konstanten¹⁾ $3,8 \cdot 10^{-4}$, so sind die erhaltenen Werte nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ der wirklichen aus osmotischen Messungen erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgrade (vgl. Tab. 6). Also auch hier ergeben wie beim Kautschuk²⁾ und den synthetischen Hochpolymeren³⁾ die Viscositätsmessungen viel zu niedere Werte für das Durchschnittsmolekulargewicht.

Bei Butadienpolymerisaten ist das Versagen der Viscositätsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes ohne weiteres verständlich, da bei diesen Produkten keine einfachen Fadenmoleküle, sondern verzweigte, langgestreckte Makromoleküle vorliegen. Bei der Annahme, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, dessen Gültigkeit bei Polyestern bis zu einer Kettengliederzahl von 1600 nachgewiesen ist⁴⁾, auch bei eukolloiden Vertretern mit einer Kettengliederzahl von 10000 noch gilt, erhält man aus Viscositätsmessungen die Kettenlänge, also die Zahl der Butadienreste, die die Länge dieser Makromoleküle bestimmen.

Das auffallende Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen besteht darin, daß die K_m -Werte der Butadienpolymerisate ungefähr die gleiche Größe wie die des Kautschuks haben. Wir nahmen anfangs an, daß diese weit niedriger sein müßten, da nach chemischen Untersuchungen die Butadienpolymerisate aus stark verzweigten Makromolekülen aufgebaut sind.

Beim Kautschuk sind durch chemische Untersuchungen solche Verzweigungen noch nicht sicher nachgewiesen⁵⁾. Viel-

¹⁾ Vgl. Anm. 2 S. 168.

²⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

³⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

⁴⁾ Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 123 (1940); Versuche von O. Nuss, erscheinen demnächst im J. prakt. Chem.; E. O. Kraemer u. E. van Natta, J. physic. Chem. 36, 3186 (1932).

⁵⁾ R. Pummerer, G. Matthäus, L. Socias-Viñals, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 170 (1936) fanden beim Aufarbeiten der Ozonide geringe Mengen Glyoxal und Acetaldehyd. Das Auftreten dieser Spaltstücke ist ein Hinweis, daß die Isoprenreste nicht alle in 1,4-Stellung angelagert sind.

Tabelle 6
Bestimmung der K_m - bzw. $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten für Toluol und des Verzweigungsgrades von Butadienpolymerisaten

1	2	3	4	5	6	7	8
Produkt	DP osmotisch	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	scheinbarer DP viskosim. $K_m = 3,8 \cdot 10^{-4}$ für Benzol	$\frac{\text{DP osmotisch}}{\text{DP viskosim.}}$
Natriumpolymerisat B 85:							
Leichter lösliche Fraktion	1450	5800	0,144	1,0	0,25	400	3,5
Schwerer lösliche Fraktion	2400	9600	0,330	1,4	0,34	850	2,8
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:							
Leichter lösliche Fraktion	1000	4000	0,161	1,6	0,40	400	2,5
Mittlere Fraktion	1400	5600	0,220	1,6	0,39	600	2,3
Schwerer lösliche Fraktion	2100	8400	0,287	1,4	0,34	750	2,8
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:							
Leichter lösliche Fraktion	4300	17200	0,360	0,8	0,21	950	4,5
Schwerer lösliche Fraktion	8200	32800	0,571	0,7	0,17	1500	5,5
Guttapercha	1550	6200	0,210	1,4	0,34	550	2,8
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	1600	6400	0,126	0,8	0,20	350	4,6
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	5100	20400	0,900	1,7	0,44	2400	2,1
Chlorkautschuk ¹⁾	2600	10400	0,077	0,30	0,074	142 ²⁾	18

¹⁾ Dissertation H. J. Staudinger, Freiburg i. Br. 1940.

²⁾ K_m von Squalenhexahydrochlorid = $5,4 \cdot 10^{-4}$ in Toluol, vgl. Anmerkung 1.

mehr führt der Ozonabbau zu dem Ergebnis, daß mindestens 90% der Isoprenreste im Makromolekül des natürlichen Kautschuks in 1,4-Stellung angeordnet sind¹⁾. Da die K_n -Werte der Butadienpolymerisate annähernd gleichgroß sind wie die des Kautschuks und der Guttapercha, so ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Verzweigungsgrad der Fadenmoleküle in den synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffen ungefähr der gleiche ist²⁾. Dies ist ein indirekter Beweis dafür, daß auch die Makromoleküle des Kautschuks und der Guttapercha nicht etwa Fadenmoleküle sind, sondern daß sie Verzweigungen aufweisen müssen.

Allerdings muß die Art der Verzweigungen in den synthetischen Polymerisaten und in den natürlichen Polyprenen verschiedenartig sein. Die Butadienpolymerisate enthalten zahlreiche Verzweigungsstellen mit relativ kurzen Seitenästen und relativ kurzen Kettenstücken, in denen die Butadienreste in 1,4-Stellung nach Formel (1) zusammengelagert sind; denn die Ausbeute an Bernsteinsäure bzw. den zugehörigen Aldehyden beträgt nur etwa 20%³⁾. Kautschuk und Guttapercha dagegen

¹⁾ R. Pummerer, G. Ebermayer, K. Gerlach, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 804 (1931).

²⁾ An Modellversuchen mit niedermolekularen, bekannten Substanzen wurde bewiesen, daß Verbindungen mit gleicher Kettengliederzahl, jedoch verschiedenen Seitenketten die gleiche Viscosität aufweisen. So haben z. B. Dicytylmalonsäuredimethylester und Dicytylessigsäuremethylester die gleiche Viscosität*).

Viscositätsmessungen von niedermolekularen Substanzen
in Benzol bei 20° C

Produkt	Kettengliederzahl n	η_{sp}/c gef.	η_{sp}/c ber. $K_{\text{äqu}} = 0,95 \cdot 10^{-4}$
Dicytylmalonsäuredimethylester*)	33	0,0034	0,0031
Dicytylessigsäuremethylester*)	33	0,0033	0,0031

³⁾ H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 373 (1933).

⁴⁾ R. Hill, J. R. Lewis u. I. L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. 35, 1067 (1939).

enthalten auf Grund der Befunde beim Ozonabbau längere Kettenstücke mit regelmäßig in 1,4-Stellung zusammengelagerten Isoprenresten, da ja 90% der entsprechenden Spaltstücke erhalten werden. Die Verzweigungen werden deshalb in den Makromolekülen der natürlichen Polyprene nur selten auftreten, dafür müssen die Seitenketten viel länger sein als in den synthetischen Polymeren. Diese Annahme ist notwendig, da das Verhältnis der gesamten Grundmoleküle, die die Makromoleküle aufbauen, zu den die Hauptkette bildenden beim Kautschuk und bei der Guttapercha und den Butadienpolymerisaten annähernd gleich ist.

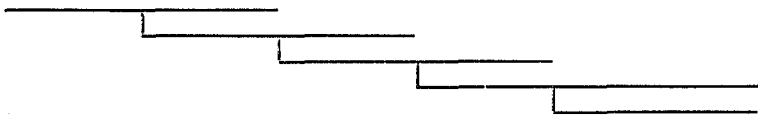
Wie in einer weiteren Arbeit nachgewiesen wird, ist die native Guttapercha ein einheitlicher Stoff, und möglicherweise ist dies auch beim nativen Kautschuk der Fall. Bei solchen einheitlichen Stoffen besitzen die Makromoleküle nicht nur gleiche Größe, sondern voraussichtlich auch gleiche Bauart, so daß der Aufbau dieser Stoffe durch eine ganz bestimmte Konstitutionsformel wiedergegeben werden kann; dies ist bei den synthetischen Butadienpolymerisaten nicht möglich, da wahrscheinlich keines ihrer sehr unregelmäßig gebauten Makromoleküle den gleichen Bau besitzt wie ein anderes.

Wenn nachstehend zur Veranschaulichung dieser Schlußfolgerung mit Vorbehalt Formeln vorgeschlagen werden, so haben diese für die natürlichen Polyprene eine andere Bedeutung als für die synthetischen Butadienpolymerisate. Bei den letzteren gibt die Formel nur eine der vielen Baumöglichkeiten der verschiedenartig gebauten Makromoleküle dieses synthetischen Produktes wieder und es wird nie möglich sein, ein solches Produkt durch eine einzige Formel zu charakterisieren. Bei den natürlichen Polyprenen ist dagegen die schematische Formel nur die unvollkommene Wiedergabe einer Konstitutionsformel, die bei weiterer Erforschung dieser Produkte immer mehr bekannt wird; dabei steht die vollständig Konstitutionsaufklärung dieser einheitlichen Polyprene bei der Größe der Makromoleküle noch in weiter Ferne.

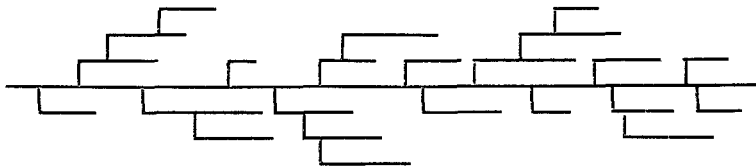
Daß Kautschuk und Guttapercha verzweigte Moleküle enthalten, daß sie also mehr der Stärke als der Cellulose ähneln, ist wohl möglich, da die natürlichen Polyprene keine Gerüst-

substanzen sind. Wenn tatsächlich durch weitere Versuche definitiv bewiesen werden sollte, daß der Kautschuk geradeso wie die Polybutadiene verzweigte Makromoleküle hat, und daß sich diese Kohlenwasserstoffe nur durch die Art der Verzweigung unterscheiden, dann dürfte es voraussichtlich sehr schwer sein, Polybutadiene herzustellen, die einen ähnlichen Verzweigungsgrad wie der Kautschuk aufweisen¹⁾. Das allgemeine Aufbauprinzip des Kautschuks und des Polybutadiens ist natürlich das gleiche. Beide bestehen aus langgestreckten Makromolekülen, gehören damit zu den Linearkolloiden und zeigen ähnliche kolloide Eigenschaften wie letztere.

Schematische Darstellungen eines Makromoleküls von Guttapercha²⁾



Schematische Darstellung eines Makromoleküls eines Butadienpolymerisates



Das aus der gleichen Größe der K_m -Werte der natürlichen Polyprene und der Butadienpolymerisate abgeleitete Ergebnis von der gleichen Kettenlänge bei gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Kohlenwasserstoffe wird auch noch durch andere Untersuchungen bestätigt. So hat Philipoff³⁾ nachgewiesen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die die Lösungen der natürlichen Kautschuke zeigen, ungefähr von der gleichen Größenordnung

¹⁾ Möglicherweise hängen die Unterschiede des Kautschuks und der Polybutadiene im physikalischen Verhalten z. B. in der Elastizität, mit der Verschiedenheit der Verzweigungen zusammen.

²⁾ Es sind natürlich auch andere Formeln möglich.

³⁾ W. Philipoff, Kautschuk 13, 149 (1937).

sind wie die der Lösungen von Butadienpolymerisaten. Da die Abweichungen, die die Lösungen makromolekularer Stoffe vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz aufweisen, nur bei linearmakromolekularen Verbindungen vorkommen, und da sie weiter in einer polymerhomologen Reihe mit steigender Kettenlänge zunehmen¹⁾, so ergibt sich auch aus den Beobachtungen von Philipoff der Schluß, daß die Kettenlängen der Makromoleküle der natürlichen Polyprene ungefähr die gleichen wie die der synthetischen Bunasorten²⁾ sind. Weiter ist nach Untersuchungen von Philipoff der Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit steigender Konzentration im Gelgebiet bei Butadienpolymerisaten der gleiche wie bei natürlichen Kautschuken. In einer polymerhomologen Reihe von linearmakromolekularen Stoffen nehmen nun, wie in zahlreichen Beispielen nachgewiesen³⁾, die η_{sp}/c -Werte in Gellösungen mit wachsender Konzentration und steigendem Polymerisationsgrad

¹⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2921 (1929); ferner H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer Berlin, 1932, S. 92; H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1993 (1937).

²⁾ Aus den Viscositätsmessungen von Buna 115 in Tetrachloräthan, die von Philipoff ausgeführt sind, haben wir den Durchschnittspolymerisationsgrad seines Produktes berechnet; derselbe ist unter Benutzung eines K_m -Wertes von $1,4 \cdot 10^{-4}$ 1850, hat annähernd die gleiche Größe wie die von den in dieser Arbeit untersuchten Produkten.

Viscositätsmessungen in Tetrachloräthan bei 19,8° C von W. Philipoff

c_g/Liter	η_r	η_{sp}/c	DP
0,025	1,062	0,250	
0,050	1,150	0,300	
0,100	1,240	0,250	
Mittel:		0,260	1850

Vgl. W. Philipoff, Kautschuk 13, 149 (1937); dabei ist zu berücksichtigen, daß in Tetrachloräthan Buna stark abgebaut wird; denn Tetrachloräthan spaltet leicht Salzsäure ab, und in saurer Lösung werden Polyprene außerordentlich schnell autoxydiert. Vgl. H. Staudinger u. H. P. Mojem, Kautschuk 13, 39 (1937).

³⁾ H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer Berlin 1932, S. 92; H. Staudinger und H. P. Mojem, Kautschuk 13, 17 (1937).

sehr stark zu, was auf die gegenseitige Behinderung der Fadenmoleküle mit wachsender Kettenlänge zurückzuführen ist. Da der Anstieg der η_{sp}/c -Werte bei natürlichem Kautschuk und bei Butadienpolymerisation annähernd der gleiche ist, so spricht auch diese Feststellung für eine annähernd gleiche Kettenlänge dieser Produkte. Endlich zeigen auch die Lösungen von synthetischen Butadienpolymerisaten ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit der Viscosität wie die der natürlichen Polyprene¹⁾. Anfangs schien es uns auffallend, daß das Viscositätsverhalten der synthetischen Butadienpolymerisate so weitgehend dem der Lösungen des natürlichen Kautschuks und der Guttapercha gleicht, weil wir von der Annahme ausgingen, daß die Butadienpolymerisate stark verzweigte Makromoleküle enthalten, während wir die Makromoleküle des Kautschuks und der Guttapercha für unverzweigt ansahen. Nachdem durch diese Untersuchungen nachgewiesen ist, daß die K_m -Werte der synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffe ungefähr die gleichen sind, ist das analoge Viscositätsverhalten verständlich; und der Vergleich des Viscositätsverhaltens führt wieder zu dem Schluß, daß auch die Fadenmoleküle des Kautschuks und der Guttapercha Verzweigungen aufweisen müssen wie die der Butadienpolymerisate, obwohl diese bei den natürlichen Kohlenwasserstoffen bis jetzt auf chemischem Wege nicht nachgewiesen worden sind.

Die einzelnen Butadienpolymerisate zeigen nicht vollkommen die gleichen K_m -Werte. Vielmehr haben die Emulsionspolymerisate, die mit wenig Regler hergestellt sind, annähernd den halben K_m -Wert wie die mit viel Regler gewonnenen. Es ist daraus zu schließen, daß die mit wenig Regler gewonnenen Produkte stärkere Verzweigungen aufweisen als die mit viel Regler hergestellten; es ist wahrscheinlich, daß die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Polymerisate, z. B. die Elastizität, infolge des verschiedenen Baues der Makromoleküle verschiedenartige sind. Um den Zusammenhang zwischen Molekülverzweigungen und physikalischen Eigen-

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940), Tabelle 16 und 22 mit Tabelle 5 der vorliegenden Arbeit.

schaften genauer zu erforschen, müssen Produkte vom gleichen osmotischen Durchschnittspolymerisationsgrad, aber verschiedenem Verzweigungsgrad, also mit unterschiedlichen K_m -Werten, erforscht werden. Dazu sollen die unter verschiedensten Bedingungen hergestellten Butadienpolymerisate näher untersucht werden.

Unterstützt wurde diese Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der wir hier unseren wärmsten Dank aussprechen. Ebenso danken wir auch der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie für die Mittel, die sie zur Verfügung stellte.