

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

**Molekulargewichtsbestimmungen an einer
Reihe von Polymethacrylsäuremethylestern
nach verschiedenen Methoden¹⁾**
[osmotisch, viscosimetrisch und durch Fällungstitration]

Von **G. V. Schulz** und **A. Dinglinger**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1940)

Methacrylsäure-methylester wird unter stark variierten Bedingungen polymerisiert und die Polymerisate werden in Fraktionen zerlegt. Von diesen (deren Molekulargewichte im Bereich von 13000—650000 liegen) werden osmotische und viscosimetrische Messungen ausgeführt. Aus diesen ergibt sich, daß in dem angegebenen Bereich eine eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl existiert, die eine sichere Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen liefert (Abschn. II und III).

Die statistische Verteilung der Polymerisationsgrade in Polymerisaten wird ermittelt. Hieraus kann die Molekulargewichts-Viscositätsfunktion für Polymerisate berechnet werden. Osmotische Kontrollbestimmungen an Polymerisaten geben das gleiche Resultat (Abschn. IV und V).

Im Bereich bis zu Polymerisationsgraden von etwa 1000 ($M=100000$) kann das Molekulargewicht von Fraktionen auch durch Fällungstitration ermittelt werden (Abschn. VI).

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Moleküle des Polymethacrylsäure-methylesters unverzweigt sind.

I. Ziel und Plan der Arbeit

Eine wesentliche Voraussetzung zur exakten Erfassung der physikalischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe sowie für

¹⁾ Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen X; Molekulargewichtbestimmungen IX voranstehend. Gleichzeitig 266. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 265. Mitteilung voranstehend.

das Studium der Gesetzmäßigkeiten der an ihnen sich abspielenden Reaktionen ist eine sichere Bestimmung ihrer Molekulargewichte. Im folgenden wird über Molekulargewichtsbestimmungen berichtet, die an einer Reihe von Polymethacrylsäureestern verschiedenen Molekulargewichts und verschiedener Darstellungsweise durchgeführt wurden, und die als Grundlage einiger reaktionskinetischer Untersuchungen über die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters dienten, über die a. a. O. berichtet wird.

Als einwandfreie Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten im Bereich von 10^4 bis 10^6 werden heute hauptsächlich Messungen des osmotischen Druckes oder des Sedimentationsgleichgewichtes in der Ultrazentrifuge verwendet. Die Bedeutung dieser Methoden beruht darauf, daß bei ihrer Auswertung nur die Kenntnis einer universellen Konstante, nämlich der Gaskonstante R , vorausgesetzt wird. An die Seite dieser beiden Methoden tritt heute die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der raschen und genauen Ausführbarkeit von Viscositätsmessungen überall dort unentbehrlich ist, wo es sich um die Durchführung großer Meßreihen handelt. Allerdings ist zur Berechnung der Molekulargewichte aus Viscositätsdaten die Kenntnis individueller Stoffkonstanten notwendig, die jeweils innerhalb einer polymerhomologen Reihe gelten, und die durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen bestimmt werden können.

Die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung ist dann am einfachsten, wenn zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp} ¹⁾ und dem Polymerisationsgrad P (bzw. dem Molekulargewicht) die Staudingersche Gleichung

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m P$$

gültig ist (die Konzentration wird in g/Liter gerechnet). In solchen Fällen kann man die für eine polymerhomologe Reihe gültige K_m -Konstante durch verhältnismäßig wenige Messungen an einigen ihrer Vertreter bestimmen. Das trifft z. B. für eine Anzahl von Naturstoffen (besonders Polysaccharide) und einige

¹⁾ Es gilt $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, wobei η_r die relative Viscosität der Lösung (bezogen auf reines Lösungsmittel) ist.

synthetische Produkte mit Molekulargewichten unter 100000, wie z. B. Polyäthylenoxyde¹⁾ und Polyester²⁾ zu. In anderen Fällen sind die Beziehungen verwickelter und erfordern einen größeren Aufwand von osmotischen und viscosimetrischen Messungen, bis eine ausreichende Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen gegeben ist. Zuerst wurden derartige Zusammenhänge an Polystyrolen untersucht, bei denen die K_m -Werte in Gleichung (1) zwar unabhängig vom Molekulargewicht, jedoch abhängig von den Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Einfluß von Peroxyden) sind³⁾, was wahrscheinlich auf Verzweigung der Moleküle zurückzuführen ist⁴⁾.

Bei einigen anderen polymerhomologen Reihen, die kürzlich von Staudinger und Warth⁵⁾ untersucht wurden, ist zwar Gleichung (1) nicht gültig, jedoch scheint eine eindeutige und von den Polymerisationsbedingungen unabhängige Funktion zwischen Molekulargewicht und Viscosität zu bestehen. Für derartige Stoffe gilt ganz allgemein

$$(2) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = f(P).$$

Die Funktion f kann durch vergleichende Messungen der Viscosität und des osmotischen Druckes ermittelt werden und gibt dann eine sichere Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen ab. Zu diesen Stoffen gehören die Polymethacrylsäure-methylester. Wir nahmen eine erneute Untersuchung in dieser Reihe vor, da für unsere reaktionskinetischen Messungen eine sehr genaue Kenntnis der Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Molekulargewicht erforderlich war und die Messungen von Staudinger und Warth nur orientierenden Charakter hatten.

Wir gingen in folgender Weise bei den Versuchen vor. Es wurde eine Anzahl von Polymerisaten unter stark variierten

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

²⁾ H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1939); H. Staudinger u. O. Nuss, ebenda.

³⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, a. a. O.; G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 184 (1937); 39, 246 (1938).

⁴⁾ Eine genauere Untersuchung über die Verzweigungsvorgänge ist bei G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 44, 227 (1939) durchgeführt.

⁵⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

Bedingungen hergestellt und in Fraktionen zerlegt. Von den Fraktionen, deren Molekulargewichte im Bereich von 13500 bis 600000 variierten, wurden die Molekulargewichte osmotisch bestimmt, und dann die Viscosität ihrer Lösungen in Chloroform gemessen. Es zeigte sich hierbei, daß zwischen Viscosität und Molekulargewicht in der oben beschriebenen Weise eine eindeutige Beziehung existiert, die nicht von den Polymerisationsbedingungen abhängt (Abschn. II und III).

Für die geplanten reaktionskinetischen Messungen war es ferner notwendig, die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität an unfractionierten Polymerisaten festzustellen. Zu diesem Zweck wurde die statistische Verteilung der Polymerisationsgrade in Polymerisaten ermittelt. Aus der Molekulargewichts-viscositätsbeziehung für Fraktionen konnte daraufhin die entsprechende Beziehung für Polymerisate abgeleitet werden (Abschn. IV und V).

Schließlich wurde noch die Abhängigkeit der Löslichkeit bzw. Fällbarkeit vom Molekulargewicht untersucht, aus der sich eine weitere Molekulargewichtsbestimmungsmethode ergibt, und die ferner Schlüsse über die Gestalt der Moleküle erlaubt¹⁾ (Abschn. VI und VII).

II. Osmotische Messungen

Die Präparate für die nachfolgend beschriebenen Messungen wurden durch Polymerisation von sorgfältig gereinigtem Methacrylsäure-methylester in eingeschmolzenen Glasgefäßen hergestellt. Dabei wurden folgende Bedingungen variiert:

1. Die Temperatur (80—197° C).
2. Der Sauerstoffgehalt (Luft bzw. reiner Sauerstoff)²⁾.
3. Die Verdünnung (unverdünnt, sowie Lösungen in Benzol und Toluol mit verschiedenen Konzentrationen).
4. Das Ausmaß der Polymerisation (die Polymerisation wurde bei 20—70% Umsatz unterbrochen).

¹⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940).

²⁾ Nach Versuchen mit F. Blaschke, die demnächst veröffentlicht werden, ist die Polymerisation des Methacrylsäureesters unter Luft auf die Wirkung eines aus dem Monomeren und dem Sauerstoff sich bildenden Peroxydes zurückzuführen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Polymerisate ist in Tab. 3 gegeben. Die so hergestellten Polymerisate wurden durch Eingießen in Cyclohexan ausgefällt und darauf bei 40° i. V. getrocknet. Sodann wurden sie in Benzol gelöst und durch sukzessive Zugabe von Cyclohexan in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichts zerlegt.

Mit einer größeren Anzahl der so hergestellten Fraktionen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten osmotischen Messungen ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. In Spalte 1 der Tab. 1 bedeutet der Buchstabe das Polymerisat, dessen Herstellungsbedingungen in Tab. 3 zu finden sind, die römische Ziffer die Nummer der Fraktion, wobei I die Fraktion mit dem höchsten Molekulargewicht ist. Unfraktionierte Polymerisate erlauben wegen ihrer molekularen Uneinheitlichkeit nicht sehr genaue osmotische Bestimmungen, da auch mengenmäßig geringe diffundierende Anteile bereits die Messung sehr ungünstig beeinflussen¹⁾.

Tabelle 1
Osmotische Messungen an fraktionierten Präparaten

Fraktion	$\frac{c}{g/Liter}$	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	M nach Gleichung (7)
K VI	0,5	0,94	1,88	13 300
	1,0	1,89	1,89	13 400
K V	2,0	2,25	1,13	23 200
	5,0	5,84	1,17	24 000
K IV	1,0	0,536	0,536	48 000
	2,0	1,11	0,555	48 000
	5,0	2,90	0,58	49 500
	10,0	6,00	0,60	53 500
D IV b	1,0	0,345	0,345	75 000
	2,0	0,704	0,352	76 000
	3,0	1,157	0,386	71 000
	5,0	2,04	0,408	71 000
	10,0	4,20	0,420	79 000
L V	2,0	0,67	0,335	80 000
	5,0	1,82	0,365	80 000
	10,0	4,00	0,400	83 000
H IV	2,0	0,65	0,325	83 000
	5,0	1,73	0,346	85 000
	10,0	3,87	0,387	86 000

¹⁾ Vgl. jedoch die osmotischen Messungen des Abschn. V.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Fraktion	$\frac{c}{g/Liter}$	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	M nach Gleichung (7)
L III	5	1,41	0,282	105 000
	10	3,09	0,309	110 000
	15	5,10	0,340	114 000
F IV	5	1,28	0,256	117 000
	10	2,85	0,285	121 000
	15	4,77	0,318	123 000
D IV a	2	0,414	0,207	130 000
	5	1,10	0,220	136 000
	10	2,48	0,248	140 000
	15	4,10	0,273	146 000
K III d	5	0,92	0,184	165 000
	10	2,05	0,205	174 000
D III	3	0,408	0,136	210 000
	5	0,730	0,146	210 000
	7,5	1,19	0,158	211 000
	10	1,72	0,172	211 000
	15	2,94	0,192	220 000
	20	4,40	0,220	225 000
F III	5	0,70	0,140	222 000
	10	1,65	0,165	222 000
	15	2,865	0,191	224 000
	20	4,39	0,220	226 000
D II	5	0,63	0,126	246 000
	10	1,51	0,151	244 000
	15	2,66	0,177	244 000
	20	4,04	0,202	252 000
D Ib	4,97	0,55	0,111	282 000
	7,44	0,935	0,126	271 000
	9,90	1,355	0,137	272 000
	14,77	2,42	0,164	266 000
	19,60	3,67	0,187	273 000
	24,35	5,30	0,218	272 000
H III	5	0,544	0,109	290 000
	10	1,325	0,133	280 000
	15	2,38	0,159	280 000
H II	5	0,368	0,0736	441 000
	10	0,88	0,088	459 000
G III	10	0,712	0,0712	590 000
	20	2,21	0,1105	570 000
	30	5,15	0,172	534 000
	40	9,71	0,243	560 000
E II	10	0,56	0,056	786 000
	20	2,3	0,115	540 000
	30	4,85	0,162	590 000

Die Messungen wurden in den früher beschriebenen Osmometern ausgeführt¹⁾. Bei der Auswertung ist eine unmittelbare Verwendung der van't Hoff'schen Gleichung

$$(3) \quad M = \frac{RTc}{p}$$

(M = Molekulargewicht; c = Konzentration in g/Liter; p = osmotischer Druck in Atmosphären) nicht möglich, da die p/c -Werte mit der Konzentration ansteigen. In Abb. 1 sind einige der Meßreihen graphisch dargestellt. Bis zu Molekulargewichten

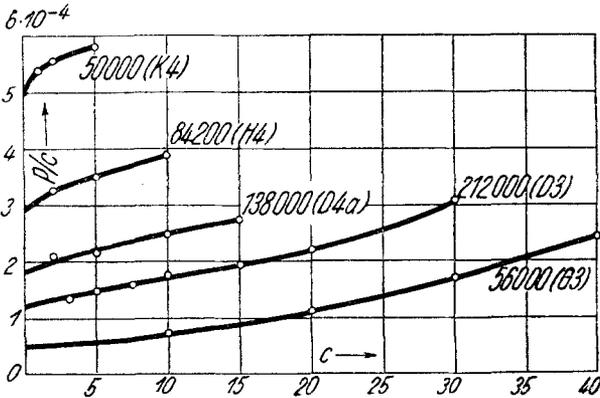


Abb. 1. Reduzierter osmotischer Druck in Abhängigkeit von der Konzentration (Lösungen in Aceton bei 27°)

von etwa 250000 ist es näherungsweise möglich, den $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Wert für die Konzentration 0 graphisch zu ermitteln und das Molekulargewicht dann nach der Gleichung

$$(4) \quad M = \frac{RTc}{\lim_{c \rightarrow 0} p/c}$$

auszurechnen.

Diese Methode ist jedoch, wie an anderer Stelle ausgeführt wurde¹⁾, unsicher und vor allem für die höheren Molekulargewichte gar nicht mehr anwendbar. Dies zeigt z. B. die Kurve für das Präparat mit dem Molekulargewicht 560000, aus der man durch graphische Extrapolation Limeswerte zwischen 0,1

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

und $0,6 \cdot 10^{-4}$ entnehmen könnte. Es wurden deshalb nach der früher angegebenen Gleichung¹⁾

$$(5) \quad M = \frac{RTc}{p(1-cs)}$$

die Molekulargewichte ausgerechnet, wobei

$$(6) \quad p = ks^{-\nu} \quad \text{bzw.} \quad s = \sqrt[\nu]{k/p}$$

ist. Man bezeichnet s als spezifisches Wirkungsvolumen. Die Anwendbarkeit der Gleichungen (5) und (6) ist daran gebunden, daß die Konstanten k und ν vom Molekulargewicht unabhängig sind und daher für eine ganze polymerhomologe Reihe (in einem bestimmten Lösungsmittel) gelten. Zur Ermittlung der Konstanten genügt es, bei einem Polymeren der Reihe eine genaue Meßreihe des osmotischen Druckes aufzunehmen und dann daraus die Konstanten, wie früher beschrieben wurde (a. a. O.), auszurechnen. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Beziehungen (5) und (6) ergibt sich daraus, daß die nach der aus ihnen folgenden Gleichung

$$(7) \quad M = \frac{RTc}{p(1 - c\sqrt[\nu]{k/p})}$$

berechneten Molekulargewichte keinen Gang mit der Konzentration zeigen²⁾.

Zur Konstantenermittlung wurde das Präparat D III verwendet, das in großer Menge vorhanden war, so daß an ihm sehr zahlreiche Messungen mit mehrfacher Reproduktion jedes Punktes ausgeführt werden konnten. Das Molekulargewicht konnte hier noch durch graphische Extrapolation bestimmt werden, da die p/c (c)-Kurve ziemlich flach verläuft, und man noch bis zu sehr kleinen Konzentrationen herunter genau messen konnte. Ist das Molekulargewicht bekannt, so läßt sich s nach der aus (5) folgenden Gleichung

$$s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM}$$

berechnen. Trägt man s gegen p logarithmisch auf, so erhält man nach (6) eine Gerade mit der Neigung ν . Dies ist in Abb. 2 dargestellt.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 158, 237 (1932); 176, 317 (1936).

²⁾ Die Gültigkeit von Gleichung (7) ist bisher an etwa 15 polymerhomologen Reihen bestätigt worden, sie hat also einen annähernd universalen Charakter (bei Stoffen mit fadenförmigen Molekülen). Vgl. eine demnächst erscheinende zusammenfassende Darstellung in den Fortschrittsber. d. makromol. Chemie, Physik u. Technologie.

Bei der Berechnung der Molekulargewichte kann man dann statt von Gleichung (7) auch von Gleichung (5) ausgehen, indem man aus der auf Logarithmenpapier gezeichneten $s(p)$ -Funktion (vgl. Abb. 2) den zu jedem gemessenen p -Wert zugehörigen s -Wert abgreift und in (5) einsetzt. Die Rechnung gestaltet sich dann sehr einfach, da man die unbequeme Ausrechnung der Wurzel in Gleichung (7) vermeidet.

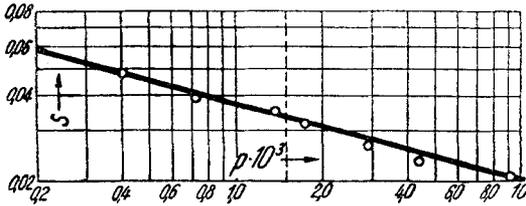


Abb. 2. Spezifisches Wirkungsvolumen s in Abhängigkeit vom osmotischen Druck bei Präparat D III

Die so berechneten Molekulargewichte sind in der 5. Spalte der Tab. 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sie keinen Gang außerhalb der Fehlergrenze der Messungen aufweisen. Bei den niederen Molekulargewichten kann man außer durch die eben beschriebene Methode auch durch graphische Extrapolation den $\lim p/c$ -Wert bestimmen und dann nach (4) das Molekulargewicht berechnen. Man kommt dann zu Werten, die bei Annahme eines linearen Anstieges der p/c -Werte mit der Konzentration im Durchschnitt etwa 5% niedriger liegen als die oben berechneten. Wie Staudinger und Warth¹⁾ zeigten, stimmen jedoch die graphisch extrapolierten Werte für dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln untereinander schlechter überein, als die nach (7) berechneten, so daß letztere wohl die genauesten zur Zeit erhältlichen sind.

III. Viscosimetrische Messungen.

Ermittlung der Viscositäts-Molekulargewichtsfunktion für fraktionierte Produkte

Bei den Viscositätsmessungen wurden die früher angegebenen Bedingungen eingehalten, bei denen die Hagenbach-Korrektur und die durch das Strömungsgefälle verursachte anisotrope Richtungsverteilung der Moleküle vernachlässigt werden kann²⁾. Die Viscosimeterdimensionen

¹⁾ H. Staudinger u. H. Warth, a. a. O.

²⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937).

sind in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ mitgeteilt worden. Die Messungen fanden bei 20° C statt. Die Konzentrationen wurden jeweils so bemessen, daß die spezifische Viscosität der Lösung etwa in den Bereich 0,2—0,4 fiel. — Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, da in diesem auch bei hohen Molekulargewichten eine starke Abhängigkeit der spezifischen Viscosität vom Molekulargewicht auftritt. Aceton ist nach den Messungen von Staudinger und Warth (a. a. O.) weniger geeignet.

Aus den Messungen wurden die Limeswerte der Viscositätszahl nach der Gleichung¹⁾

$$(9) \quad \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0,30 \eta_{sp}}$$

ausgerechnet. Diese stellen eine für jeden Stoff charakteristische Zahl dar, die als Grundlage für die viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wurde.

In der Tab. 2 sind die auf osmotischem und viscosimetrischem Wege gewonnenen Ergebnisse für die verschiedenen Fraktionen zusammengestellt. Man sieht, daß die in der 5. Spalte nach (1) ausgerechneten K_m -Werte nicht konstant sind, wie

Tabelle 2

Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl
(Messungen in Chloroform bei 20°)

Fraktion	M osmot.	P	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$	$K_m \cdot 10^4$ gef. nach Gl. (1)	$K_m \cdot 10^4$ ber. nach Gl. (11)
K VI	13 500	135	1,16	0,86	(1,18)
K V	23 600	236	2,04	0,86	0,875
K IV	50 000	500	3,30	0,66	0,66
D IV b	74 400	744	4,48	0,60	0,60
L V	81 000	810	5,08	0,63	0,585
H IV	84 200	842	5,30	0,63	0,58
L III	110 000	1100	6,32	0,575	0,555
F IV	120 000	1200	6,08	0,505	0,55
D IV a	138 000	1380	7,25	0,525	0,54
K III d	170 000	1700	8,51	0,50	0,525
D III	212 000	2120	10,25	0,485	0,515
F III	223 000	2230	10,55	0,475	0,51
D II	244 000	2440	12,5	0,51	0,51
D Ib	272 000	2720	13,8	0,51	0,505
H III	283 000	2830	13,35	0,475	0,505
H II	452 000	4520	21,9	0,485	0,49
G III	560 000	5600	32,5	0,58	0,485
E II	640 000	6400	35,2	0,55	0,485

¹⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, voranstehende Arbeit.

schon Staudinger und Warth (a. a. O.) fanden¹⁾. In Abb. 3 sind die K_m -Werte in Abhängigkeit von der Viscositätszahl und vom (osmotisch bestimmten) Polymerisationsgrad aufgetragen. Sie zeigen unterhalb der Viscositätszahl 0,08 bzw. unterhalb des Polymerisationsgrades 1500 einen deutlichen Gang und scheinen nach höheren Werten hin konstant zu werden²⁾.

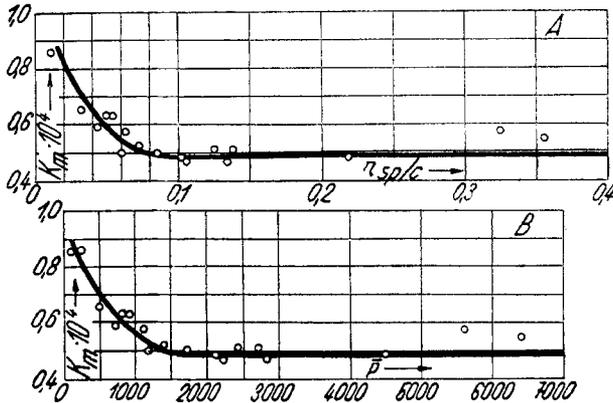


Abb. 3. K_m -Werte nach Gleichung (1) in Abhängigkeit von der Viscositätszahl (A) und dem Polymerisationsgrad (B)

Es erhebt sich nun die Frage, ob der Gang der K_m -Werte nur vom Molekulargewicht abhängt oder ob, wie z. B. beim Polystyrol, auch die Polymerisationsbedingungen auf ihn von Einfluß sind. Auf Grund der in Tab. 3 gegebenen Daten läßt sich zeigen, daß die K_m -Werte nur vom Molekulargewicht abhängen. Dort sind die Polymerisationsbedingungen der verschiedenen Präparate angegeben, die, wie man sieht, in einem weiten Bereich variieren. Es zeigt sich, daß man keinen gesetzmäßigen Einfluß der Polymerisationsbedingungen auf die K_m -Werte feststellen kann. Hieraus ergibt sich, daß für die Polymethacrylsäure-ester eine von anderen Einflüssen freie, also eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität existiert.

¹⁾ Unsere Werte weichen von den in dieser Arbeit gegebenen z. T. ab, jedoch ist die Abweichung nicht bedeutend.

²⁾ Der etwas zu hohe K_m -Wert des Präparates G III beruht darauf, daß dieses nicht gut fraktioniert und daher ziemlich uneinheitlich war.

Tabelle 3
Zusammenstellung der verschiedenen Polymerisate
und der an ihren Fraktionen ermittelten K_m -Werte

Bezeichnung	Lösung	Temp. in °C	Umsatz in %	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	M	$K_m \cdot 10^4$
D	40 % in Benzol Luft	132	58	ca. 12	74 400 bis 272 000	0,60—0,51
E	unverdünnt Luft	132	21	43,9	640 000	0,55
F	40 % in Benzol Luft	160	27	12,85	120 000 bis 223 000	~ 0,51
G	40 % in Benzol Luft	80	45	63,8	560 000	0,58*)
H	24 % in Benzol Luft	80	60	20,2	84 000 bis 452 000	0,63—0,485
K	unverdünnt Sauerstoff	197	33	5,4	13 300 bis 170 000	0,86—0,50
L	40 % in Toluol Sauerstoff	132	77	4,98	81 000 bis 110 000	0,63—0,575

Um eine mathematische Formulierung für diese Funktion zu geben, kann man eine Gleichung von W. Kuhn¹⁾ verwenden, die neuerdings Houwink²⁾ auf die von Staudinger und Warth untersuchten Polymeren angewandt hat. Sie stellt eine einfache formale Abwandlung der Staudingerschen Gleichung (1) dar und lautet

$$(10) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_t P^m,$$

wobei K_t und m Konstanten sind. Durch Logarithmierung ergibt sich hieraus

$$(10a) \quad \log(\eta_{sp}/c) = \log K_t + m \log P,$$

ein Ausdruck, der sich leicht auf graphischem Wege nachprüfen läßt, indem man η_{sp}/c im logarithmischen Netz gegen P aufträgt. Dies ist in Abb. 4 geschehen, aus der man ersieht, daß die Versuche recht gut durch (10a) wiedergegeben werden. Der Exponent ist $m = 0,85$. Auf eine mögliche theoretische Deutung soll erst im Abschn. VII eingegangen werden.

¹⁾ W. Kuhn, *Angew. Chem.* **49**, 858 (1936).

²⁾ R. Houwink, *J. prakt. Chem.* [2] **157**, 15 (1940).

Anstatt die Staudingersche Gleichung abzuändern, kann man sie auch formal beibehalten und für die Abhängigkeit des K_m -Wertes vom Polymerisationsgrad eine Gleichung aufstellen. Man findet dann mit guter Näherung

$$(11) \quad K_m = A + \frac{B}{\bar{P}}.$$

Setzt man $A = 0,47 \cdot 10^{-4}$ und $B = 95 \cdot 10^{-4}$, so erhält man die Zahlen der letzten Spalte in Tab. 2, die mit den gemessenen K_m -Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Nur

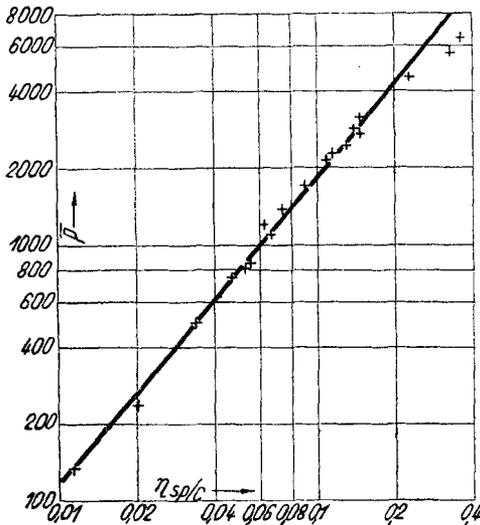


Abb. 4. Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Viscositätszahl nach Gleichung (10a)

bei den niedrigsten Polymerisationsgraden scheint eine systematische Abweichung vorzuliegen, so daß Gleichung (11) im folgenden auf η_{sp}/c -Werte, die kleiner als 0,02 sind, nicht angewandt werden soll. Gleichung (11) hat die günstige Eigenschaft, daß man bei ihrem Einsetzen in die Verteilungsfunktionen von Polymerisaten wieder Funktionen erhält, die leicht integrierbar sind. Dieses ist notwendig, um aus der Konstanten von Fraktionen diejenige von unfraktionierten Polymerisaten zu berechnen, die wir für die kinetischen Messungen brauchen (vgl. Abschn. V).

Für praktische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten Produkten genügt es übrigens, unter Verzicht auf eine mathematische Formulierung einfach die K_m -Werte aus der Abb. 3 A zu entnehmen und in Gleichung (1) einzusetzen.

IV. Polymolekularität

Bei Polymerisationsvorgängen entstehen außerordentlich uneinheitliche Produkte, die ein Gemisch der Polymeren des Ausgangsstoffes darstellen¹⁾. Man bezeichnet derartige Stoffe als polymolekular, wobei im Gegensatz zu dem Begriff der Polydispersität die Polymolekularität eine Stoff- und nicht eine Zustandseigenschaft ist²⁾. Für exakte Molekulargewichtsbestimmungen ist eine Kenntnis der statistischen Verteilung der Polymerisationsgrade in derartigen Stoffen notwendig, da sonst ein Vergleich der mit verschiedenen Methoden gewonnenen Molekulargewichte nicht möglich ist. Beispielsweise ist die Durchschnittswertbildung bei der viscosimetrischen und der osmotischen Methode nicht völlig übereinstimmend, wie noch im nächsten Abschnitt näher besprochen wird.

Die Verteilungsfunktionen der Molekulargewichte, mit denen im folgenden gerechnet wird, sind an anderer Stelle³⁾ genau entwickelt worden, so daß hier nur die wichtigsten Größen zusammengestellt seien.

Die Häufigkeitsverteilungsfunktion $h(P)$ gibt an, wieviel Mole n_p vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol des Gemisches enthalten sind:

$$(12) \quad n_p = h(P).$$

Durch Multiplikation mit dem Polymerisationsgrad entsteht aus ihr die Massenverteilungsfunktion $H(P)$, die angibt, wieviel Gramm m_p vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Gemisches vorliegen:

$$(13) \quad m_p = Ph(P) \equiv H(P).$$

Für viele Fälle ist es günstig, die Funktionen h und H als stetig veränderliche Größen aufzufassen, dann ist dn die Molzahl der Substanz mit Polymerisationsgraden zwischen P und $P + dP$ in 1 Grundmol. Entsprechendes gilt von dm . In den differentiellen Verteilungsfunktionen

¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 3022 (1926); Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932, S. 7.

²⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 102 (1938).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

$$(14) \quad dn = h(P) dP$$

und

$$(15) \quad dm = H(P) dP$$

haben h und H , wie man leicht zeigen kann, dieselbe Bedeutung und Größe wie in den Gleichungen (12) und (13).

Integriert man (15) von Null bis P , so erhält man die integrale Verteilungsfunktion

$$(16) \quad I(P) \equiv \int_0^P H(P) dP,$$

die angibt, wie groß die Masse aller Moleküle vom Polymerisationsgrad 0 bis P in 1 g Ausgangssubstanz ist. Man bekommt also durch Differentiation von (16) die Funktion H , und dann weiter h , indem man punktweise die H -Funktion durch den Polymerisationsgrad dividiert.

Durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen kommt man auf folgendem Wege leicht zur integralen Verteilungsfunktion (16). Wir numerieren die Fraktionen durch, beginnend mit derjenigen, die den kleinsten mittleren Polymerisationsgrad hat. Den mittleren Polymerisationsgrad der x ten Fraktion bezeichnen wir mit \bar{P}_x . Wir können dann annehmen, daß die halbe Masse der Fraktion x einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als \bar{P}_x besitzt. Ferner haben alle Fraktionen von 1 bis $x - 1$ einen kleineren Polymerisationsgrad als \bar{P}_x . Summieren wir also die Masse aller Fraktionen von 1 bis $x - 1$ und zählen die halbe Masse der x ten Fraktion hinzu, so erhalten wir die Masse sämtlicher Polymerisationsgrade von $P = 1$ bis \bar{P}_x , mit andern Worten wir haben ein Wertepaar der Funktion $I(P)$. Führen wir diese Operation für sämtliche Fraktionen nacheinander aus, so erhalten wir soviel Punkte der integralen Verteilungsfunktion wie x , die Anzahl der Fraktionen, beträgt.

Die Massenverteilungsfunktion (die am meisten von Interesse ist) gewinnt man auf Grund obiger Ausführungen leicht auf graphischem Wege. Man trägt auf Millimeterpapier die aus den Fraktionen ausgerechneten Werte von $I(P)$ gegen den Polymerisationsgrad auf (vgl. Abb. 5, Kurve I), und verbindet die Punkte durch eine Linie. Die Neigung der Tangente an diese Linie gibt an jeder Stelle den Wert der Massenverteilungsfunktion unmittelbar an.

Um die Verteilung von Polymethacrylsäureestern zu bestimmen, wurde ein Präparat vom mittleren Polymerisationsgrad 290 $\eta_{sp}/c = 0,0267$ (vgl. Abb. 5) in der im Abschnitt II beschriebenen Weise in 10 Fraktionen zerlegt¹⁾, deren Mengen gravimetrisch und deren Polymerisationsgrade auf Grund der

¹⁾ Die obersten Fraktionen wurden je zweimal gefällt. Vergl. G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. Abt. B 43, 47 (1939).

Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes viscosimetrisch bestimmt wurden. Das Ergebnis ist in Tab. 4 angegeben. Die in der beschriebenen Weise ermittelte integrale Verteilungsfunktion ist in Abb. 5 als Kurve I dargestellt (linker Maßstab).

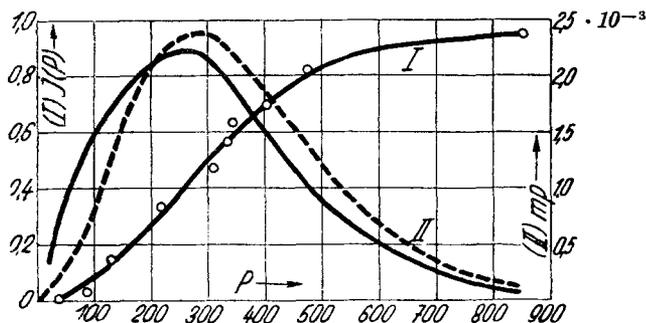


Abb. 5. Verteilungsfunktionen eines Polymerisates vom mittleren Polymerisationsgrad 290
(I. Integrale Verteilungsfunktion; II. Massenverteilungsfunktion)

Kurve II ist die aus dieser durch graphische Differentiation gewonnene Massenverteilungsfunktion (rechter Maßstab). Sie ist im Gesamtcharakter übereinstimmend mit den Verteilungsfunktionen, die früher an anderen Polymerisaten gefunden wurden¹⁾.

Tabelle 4

Fraktionierungen eines Polymerisates von mittlerem Polymerisationsgrad 290²⁾.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^3$	P
1	0,50	0,25	34
2	5,08	3,04	81
3	18,64	14,90	126
4	19,10	33,77	214
5	8,76	47,70	306
6	8,74	56,45	331
7	3,75	62,70	345
8	10,6	69,87	407
9	12,95	81,65	475
10	11,88	94,06	850

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 30, 379 (1935); 43, 25 (1939); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda 43, 47 (1939).

²⁾ Polymerisationsbedingungen: 24%-ige Lösung in Toluol unter Luft bei 158°. Umsatz 35,5%.

In diesen Arbeiten wurde gezeigt, daß die Verteilungsfunktionen von Polymerisaten vielfach durch die Gleichung

$$(17) \quad m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P$$

wiedergegeben werden kann. Hierin ist $\alpha = 1 - x$, wobei x das Verhältnis der Wachstums- zur Abbruchgeschwindigkeit beim Polymerisationsvorgang ist (x ist von der Größenordnung $10^{-2} - 10^{-4}$). k bedeutet den Koppelungsgrad, d. h. die Anzahl der voneinander kinetisch unabhängigen Reaktionsketten, die ein Makromolekül zusammensetzen¹⁾.

Die für den Polymethacrylsäure-ester ermittelte Verteilung läßt sich durch Gleichung (17) beschreiben, wenn man $\alpha = 0,99793$ und $k = 3$ setzt. Die mit diesen Werten nach (17) berechnete Kurve ist gestrichelt in Abb. 5 eingezeichnet. Die Abweichungen zwischen der berechneten und der gefundenen Kurve sind nicht sehr groß, allerdings bei kleinen Polymerisationsgraden wohl etwas außerhalb der Fehlergrenze. Für die Ableitung des nächsten Abschnittes können wir daher Gleichung (17) benutzen. Wir setzen also die Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$(18) \quad h(P) = \frac{(-\ln \alpha)^4}{3!} P^2 \alpha^P$$

oder allgemein

$$(19) \quad h(P) = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k+1} \alpha^P.$$

In reaktionskinetischer Hinsicht bedeutet obiger Befund, daß jedes Makromolekül aus 3 kinetisch unabhängigen Reaktionsketten zusammengesetzt ist. Es ist nicht ganz einfach, hierfür ein einwandfreies Modell zu entwickeln. Es soll daher die Möglichkeit noch offengelassen werden, daß die der Gleichung (17) zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutreffen, sondern die verhältnismäßige Einheitlichkeit der Verteilung durch einen anderen Mechanismus als Kettenkoppelung zustande kommt. Es wäre z. B. denkbar, daß das Wachstum bei längeren Ketten gegenüber dem Kettenabbruch verlangsamt wird. Auch hierbei wären Verteilungen zu erwarten, die der von Abb. 5 nahekommen. Diese Frage kann durch Fraktionierungen an Polymerisaten verschiedenen durchschnittlichen Polymerisationsgrades

¹⁾ Beim Polystyrol ist $k = 2$ (G. V. Schulz, u. A. Dinglinger a. a. O.). Beim Polyisobutylen ist $k = 1$ [G. V. Schulz, Z. phys. Chem. Abt. B 30, 379 (1935)].

in Verbindung mit reaktionskinetischen Messungen geklärt werden. Über derartige Messungen, die bereits im Gange sind, wird demnächst a. a. O. berichtet.

V. Die Molekulargewichts-Viscositätsfunktion von unfraktionierten Polymerisaten

Wie früher gezeigt wurde, erhält man bei polymolekularen Stoffen durch viscosimetrische Messungen einen höheren durchschnittlichen Polymerisationsgrad als dem wahren mittleren Polymerisationsgrad entspricht¹⁾. Bezeichnen wir den viscosimetrischen Durchschnitt des Polymerisationsgrades mit P_η , so ist²⁾

$$(20) \quad \frac{P_\eta}{\bar{P}} = \int_0^\infty P^2 h(P) dP \int_0^\infty h(P) dP.$$

Die Ableitung der Gleichung (20) ist jedoch daran gebunden, daß die K_m -Konstante der Staudingerschen Gleichung (1) vom Polymerisationsgrad unabhängig ist. Ist dieses nicht der Fall, so gilt (20) nicht mehr, und es ist die in der früheren Arbeit gegebene Ableitung entsprechend abzuändern, was nachfolgend geschieht.

Wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde, ist bei uneinheitlichen Stoffen

$$(21) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = \int_0^\infty k_m P^2 h(P) dP.$$

Hierin ist k_m die Staudingersche Viscositätskonstante für einen einheitlichen Stoff, die um etwa 5% kleiner ist als die K_m -Konstante von Fraktionen³⁾. Wir können daher analog zu Gleichung (11) setzen

$$(22) \quad k_m = a + \frac{b}{P},$$

¹⁾ Das mittlere Molekulargewicht eines Stoffes ist die Zahl, durch die man eine gegebene Menge (in g) desselben dividieren muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Vgl. G. V. Schulz, Z. phys. Chem. Abt. B 32, 27 (1936); 47, 155 (1940).

²⁾ Über die Grundlage der nachfolgenden Rechnungen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 466 (1939).

worin jetzt a und b um 5% kleiner sind als A und B . Es ist daher

$$(23) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = a \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP + b \int_0^{\infty} P h(P) dP.$$

Bezeichnen wir mit \bar{K}_m den Wert, der durch Einsetzen in Gleichung (1) den mittleren Polymerisationsgrad ergibt, also

$$(24) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = P \bar{K}_m,$$

so finden wir aus (23) und (24)

$$(25) \quad \bar{K}_m = \frac{a \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP + b \int_0^{\infty} P h(P) dP}{P}.$$

Andrerseits wurde in der früheren Arbeit gezeigt, daß sich der mittlere Polymerisationsgrad aus der Verteilungsfunktion nach der Gleichung

$$(26) \quad P = \frac{1}{\int_0^{\infty} h(P) dP}$$

ergibt. Wir finden also nach (25) und (26)

$$(27) \quad \bar{K}_m = a \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP \int_0^{\infty} h(P) dP + b \int_0^{\infty} P h(P) dP \int_0^{\infty} h(P) dP.$$

Ersetzen wir $h(P)$ nach (19), so erhalten wir für die 3 Integrale in (27)¹⁾

$$(28) \quad \int_0^{\infty} h(P) dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^{\infty} P^{k-1} dP = \frac{-\ln \alpha}{k},$$

$$(29) \quad \int_0^{\infty} P h(P) dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^{\infty} P^k \alpha^P dP = 1,$$

¹⁾ Es ist

$$\int_0^{\infty} P^k \alpha^P dP = \frac{\alpha^P P^k}{\ln \alpha} - \frac{k \alpha^P P^{k-1}}{\ln^2 \alpha} + \frac{k(k-1) \alpha^P P^{k-2}}{\ln^3 \alpha} - \dots \pm \frac{k! \alpha^P}{\ln^{k-1} \alpha}.$$

Für $P = \infty$ konvergieren sämtliche Glieder, für $P = 0$ sämtliche bis auf das letzte Glied nach 0 [vgl. z. B. Laska, Sammlung von Formeln der reinen und angewandten Mathematik, Braunschweig (1894/1902)].

$$(30) \quad \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP = \frac{-(\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^{\infty} P^{k+1} \alpha^P dP = \frac{k+1}{\ln \alpha}.$$

Durch Einsetzen von (28)—(30) in (27) ergibt sich dann

$$(31) \quad \bar{K}_m = a \left(1 - \frac{1}{k}\right) - b \frac{\ln \alpha}{k}.$$

Wie a. a. O.¹⁾ nachgewiesen wurde, ist der mittlere Polymerisationsgrad bei Verteilungen, die Gleichung (19) gehorchen,

$$\bar{P} = - \frac{k}{\ln \alpha}.$$

Berücksichtigen wir dieses und (24), so erhalten wir an Stelle von (31)

$$(32) \quad \bar{K}_m = a \left(1 + \frac{1}{k}\right) + \frac{b \bar{K}_m}{\eta_{sp}/c}.$$

Es ist dann

$$(33) \quad \bar{K}_m = \frac{a(1 + 1/k)}{1 - bc/\eta_{sp}}.$$

Nach (33) kann man die \bar{K}_m -Werte in Abhängigkeit von der Viscositätszahl ausrechnen. Hierbei ist speziell für Polymethacrylsäureester $a = 0,457 \cdot 10^{-4}$ und $b = 0,90 \cdot 10^{-4}$, da die beiden Konstanten 5^{0/0} niedriger A und B in (11) sind.

Die vollständige Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Viscositätszahl ergibt sich dann aus (24) und (33) zu

$$(34) \quad \bar{P} = \frac{(\eta_{sp}/c) - b}{a(1 + 1/k)}.$$

Setzt man obige Werte für a und b ein, und berücksichtigt, daß nach den Fraktionierversuchen des vorigen Abschn. $k = 3$ ist, so erhält man schließlich für Polymethacrylsäure-methylester

$$(34a) \quad \bar{P} = \frac{(\eta_{sp}/c) - 0,0090}{0,59 \cdot 10^{-4}}.$$

Bei sehr hohen Polymerisationsgraden kann man b neben der Viscositätszahl vernachlässigen. Es ist dann möglich, \bar{P} nach der Staudingerschen Gleichung (1) zu berechnen, indem man $\bar{K}_m = 0,59 \cdot 10^{-4}$ setzt.

Um Gleichung (34a) nachzuprüfen, wurden noch einige osmotische Messungen an unfractionierten Polymerisaten aus-

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 43, 25 (1939).

geführt. Es wurden Präparate mit sehr hohen mittleren Molekulargewicht genommen, da sonst leicht Diffusion der niederen Anteile eintreten kann. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die osmotischen und die aus der Viscositätszahl berechneten Molekulargewichte gut übereinstimmen. Dem Gang der Werte in der 4. Spalte der Tabelle kann man keine reelle Bedeutung zuschreiben, da er innerhalb der Fehlergrenzen der osmotischen Messungen liegt.

Tabelle 5
Osmotische Bestimmungen an einigen unfractionierten Polymerisaten ¹⁾.

<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p/c</i> · 10 ³	<i>M</i> (osmot.) nach (7)	<i>M</i> (viscos.) nach (34 a)
Präparat C; $\eta_{sp}/c = 0,278$				
5	0,33	0,066	504 000	480 000
10	0,84	0,084	475 000	
15	1,59	0,106	461 000	
Präparat D; $\eta_{sp}/c = 0,530$				
5	0,18	0,036	965 000	882 000
10	0,55	0,055	800 000	

VI. Molekulargewicht und Fällbarkeit bei fraktionierten Produkten (Molekulargewichtsbestimmung durch Fällungstitration)

Setzt man der Lösung eines makromolekularen Stoffes allmählich ein Fällungsmittel zu, so tritt bei einem bestimmten Gehalt des letzteren, der sich sehr genau reproduzieren läßt, Ausfällung ein, deren Beginn an einer Trübung erkennbar ist ²⁾. Die Abhängigkeit des Trübungspunktes von Polymerisationsgrad läßt sich bei linear gebauten Molekülen durch die Gleichung

$$(35) \quad \gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P}$$

wiedergeben ³⁾, in der γ^* der Fällungsmittelgehalt (in Volumenanteilen der Lösung), α und β Konstanten sind, die von der Art des gelösten Stoffes, des Lösungsmittels und des Fällungs-

¹⁾ Die beiden Präparate wurden in reiner flüssiger Phase bei 132° polymerisiert, das Präparat C unter Luft, das Präparat D unter Stickstoff, der jedoch nicht ganz sauerstofffrei war.

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 321 (1937).

mittels, sowie von der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängen.

Eine Meßreihe an fraktionierten Polymethacrylsäure-estern, die seinerzeit mit B. Jirgensons¹⁾ ausgeführt wurde, ist in Tab. 6 wiedergegeben. In Abb. 6 ist γ^* in Abhängigkeit vom reziproken Polymerisationsgrad dargestellt, was nach (35) eine Gerade ergeben muß. Es zeigt sich, daß Gleichung (35) die

Tabelle 6
Fällungsversuche an Fraktionen (Lösungsmittel: Benzol;
Fällungsmittel: Cyclohexan; Anfangskonzentration: 1%)

Fraktion	P (osmotisch)	γ^*	$\frac{1}{P} \cdot 10^3$	P nach Gleichung (35)
K VI	135	0,525	7,4	132
K V	236	0,448	4,25	255
K IV	500	0,411	2,00	490
D IV b	744	0,401	1,37	600
H IV	842	0,391	1,19	835
F IV	1200	0,383	0,855	1240
D IV a	1380	0,384	0,720	1160
D II	2440	0,368	0,405	(4200)
H II	4520	0,373	0,227	3200

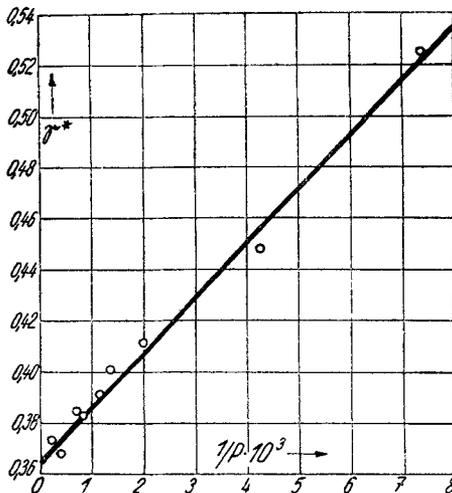


Abb. 6. Fällbarkeit γ^* in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad nach Gleichung (35)

¹⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940).

Versuche innerhalb der Fehlergrenzen gut wiedergibt. Setzt man $\alpha = 0,366$ und $\beta = 21$, so kann man aus den γ^* -Werten die Polymerisationsgrade nach (35) berechnen. Diese sind in der letzten Spalte der Tab. 6 eingetragen, und stimmen mit den osmotischen Werten mit befriedigender Näherung überein. Bis zum Polymerisationsgrad 1000 kann man nach der Fällungsmethode recht genaue Molekulargewichte bestimmen, darüber hinaus noch angenäherte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Methode bei der bisherigen Ausführung nur auf fraktionierte Produkte anwendbar ist. Unfraktionierte oder schlecht fraktionierte Präparate haben einen äußerst unscharfen Trübungspunkt, so daß mit solchen keine gut definierten Ergebnisse zu erhalten sind.

Die Gültigkeit von Gleichung (35) ist daran gebunden, daß die gelösten Moleküle linear gebaut sind, so daß jedes Grundmolekül eines Makromoleküls in gleicher Weise mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten kann. Sind die Moleküle kugelförmig gebaut, so treten nur die an ihrer Oberfläche liegenden Teile mit dem Lösungsmittel in Beziehung¹⁾, und dann ist an Stelle von (35), wie in der früheren Arbeit²⁾ gezeigt wurde,

$$(36) \quad \gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^{2/3}}$$

zu setzen. Die Glykogene, deren Moleküle kugelförmigen Bau haben, gehorchen, wie E. Husemann³⁾ zeigt, sehr gut der Gleichung (36). Bei stark verzweigten Molekülen wie das Polystyrol und die Stärke, oder bei Molekülen, die sehr stark geknäuel sind, liegt der Exponent von P etwa zwischen 0,6 und 1²⁾.

VII. Schlußfolgerungen

Auf Grund der vorangehend beschriebenen Versuche kann man jetzt durch viscosimetrische Messungen Molekulargewichte von fraktionierten und unfraktionierten Polymethacrylsäuremethylestern im Bereich von etwa 15000—900000 ($P = 150$ bis 9000) nach Gl. (34a) sicher bestimmen. Eine Überschreitung dieses Bereiches nach kleineren Polymerisationsgraden hin wäre nicht ganz unbedenklich, da die K_m -Werte am unteren Ende des

¹⁾ J.N.Brönsted, Z. physik. Chem. Abt. A, Bodenstein-Festband, 279 (1931).

²⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

³⁾ E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 158, 163 (1941), nachfolgende Abhandlung.

Bereiches einen starken Gang aufweisen, der nur sehr unsicher in das noch nicht durchgemessene Gebiet hinein extrapoliert werden kann. Weniger bedenklich ist eine Überschreitung des Bereiches nach höheren Polymerisationsgraden hin. Denn da die \bar{K}_m - und die \bar{K}'_m -Werte vom Polymerisationsgrad 1500 bis 9000 fast keinen Gang mehr zeigen, ist anzunehmen, daß bei noch höheren Polymerisationsgraden keine wesentliche Änderung mehr hierin eintritt. Wenn auch die Berechnung von Molekulargewichten aus Viscositätszahlen von etwa 1,0—2,0 nach Gleichung (34a) eine Extrapolation darstellen, so ist daher auf Grund der hier gewonnenen Ergebnisse nicht zu erwarten, daß dabei wesentliche Fehler auftreten, ein Umstand, der wichtig für die reaktionskinetischen Untersuchungen am Polymethacrylsäure-methylester ist.

Eine weitere Frage, zu deren Beantwortung die Messungen dieser Arbeit Beiträge liefern, ist die des Baues bzw. der Gestalt der Moleküle. Wir unterscheiden hierbei zweckmäßigerweise zwischen der chemischen Gestalt (lineare oder verzweigte Anordnung der Bausteine bzw. ringförmiger Bau des Makromoleküls) und der physikalischen Gestalt (Extremformen: gestreckte oder geknäuelte Gestalt).

Bei einigen Stoffen [Stärke¹⁾, Glykogen²⁾, Polykondensationsprodukte³⁾] konnte die Verzweigung auf chemischem Wege sicher nachgewiesen werden, indem gezeigt wurde, daß ein Molekül mehr als 2 Endgruppen besitzt. Es wurde dabei festgestellt, daß die Viscositätszahl bei verzweigten Molekülen kleiner ist als bei unverzweigten.

Von den Polymerisationsprodukten zeigt das Polystyrol Erscheinungen, die durch Molekülverzweigung gedeutet wurden. Zum Vergleich mit den Ergebnissen am Polymethacrylsäureester sind die wichtigsten Befunde am Styrol in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. Es ergab sich einmal, daß bei einer bestimmten Temperatur die Viscositätszahl dem Molekulargewicht

¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Lieb. Ann. Chem. 527, 195 (1937).

²⁾ Ebenda 530, 1 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1939); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 283 (1941).

streng proportional ist (Tab. 7). Es ist dabei gleichgültig, ob man in Lösung oder im unverdünnten Zustand polymerisiert¹⁾.

Tabelle 7

Beziehung zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad bei fraktionierten Polystyrolen¹⁾. (Polymerisationstemperatur 132°)

Polymerisationsgrad (osmotisch)	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
355	2,03	0,525
655	3,08	0,535
910	4,9	0,50
1010	5,4	0,50
1140	6,3	0,51
1680	9,1	0,505
1880	10,4	0,51
3230	17,7	0,51

Polymerisiert man jedoch bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man verschiedene K_m -Werte, und zwar fallende bei steigender Temperatur (Tab. 8). Von zwei Polystyrolen gleichen Molekulargewichts, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind, zeigt also das bei der höheren Temperatur hergestellte eine geringere Viscositätserhöhung in Lösung. Die einfachste Erklärung für diesen Effekt ist die, daß die Polystyrolmoleküle verzweigt sind, und zwar um so stärker, bei je höherer Temperatur sie hergestellt sind.

Tabelle 8

Abhängigkeit der K_m -Werte von der Polymerisationstemperatur bei Polystyrolen^{1), 2)}

Temperatur ° C	$K_m \cdot 10^4$
20	1,18
60	0,79
100,5	0,57
132	0,51
220	0,43

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 227 (1939).

²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 184 (1937).

Beim Polymethacrylsäureester ist die Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht eine völlig andere als beim Polystyrol. Bei ihm sind die K_m -Werte nicht von den Polymerisationsbedingungen, sondern nur vom Molekulargewicht abhängig, wie Tab. 2 zeigt. Nähme man an, daß bei streng linear gebauten Molekülen die Staudingersche Gleichung (1) gilt, so müßte man zur Erklärung des Befundes, daß die K_m -Werte mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen, die weitere Annahme machen, daß mit wachsendem Molekulargewicht die Verzweigung systematisch zunähme, und zwar ganz unabhängig von den Polymerisationsbedingungen. Das wäre nur schwer vorstellbar, so daß ein linearer oder nur sehr schwach verzweigter Bau der Moleküle des Polymethacrylsäureesters mit den bisherigen Befunden am besten im Einklang steht.

Auch die Fällungsversuche geben eine Stütze für diese Auffassung. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß der Exponent von P in den Gleichungen (35) und (36) von 1 um so stärker abweicht, je mehr Möglichkeiten für die Moleküle bestehen, ihre Restvalenzen innermolekular abzusättigen, was bei Verzweigung oder starker Knäuelung eintreten kann. Die Nitrocellulose mit ihren streng linear gebauten Molekülen hat in Übereinstimmung hiermit sehr genau den Exponenten 1, während das Glykogen mit seinen wegen ihrer starken Verzweigung annähernd kugelförmigen Molekülen den erwarteten Exponenten $\frac{2}{3}$ besitzt, wie E. Husemann²⁾ nachwies. Auch Stärke und Polystyrol, deren Moleküle verzweigt sind, haben einen niedrigeren Exponenten. Demgegenüber ist der Exponent des Polymethacrylsäureesters sehr nahe gleich 1, so daß man annehmen muß, daß dessen Moleküle wie die der Nitrocellulose unverzweigt sind.

Was die Frage der physikalischen Gestalt der Moleküle anbetrifft, also die Frage, ob sie geknäuelte oder vorwiegend gestreckte sind, so kann es auf Grund der Fällungsversuche als ausgeschlossen gelten, daß sie stark geknäuelte sind. Falls überhaupt eine Knäuelung vorliegt, so kann diese nur sehr locker sein, sonst müßte der Exponent von P in (35) merklich kleiner als 1 sein. Andererseits wäre man versucht, aus der Gültigkeit der Gleichung (10) mit Kuhn zu schließen, daß die Mole-

¹⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

²⁾ E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 158, 163 (1941), nachfolgende Abhandlung.

küle geknäuelst seien. Jedoch stecken in den hydrodynamischen Ableitungen von W. Kuhn¹⁾, Burgers²⁾ u. a. einige Voraussetzungen, deren Zutreffen in makromolekularen Lösungen nicht ohne weiteres als gegeben angesehen werden kann; z. B. daß keine Gleitung stattfindet³⁾ und daß die Gestalt der Moleküle nicht vom Geschwindigkeitsgefälle beeinflusst wird, so daß die sich auf Grund der Kuhnschen Knäuelungsstatistik ergebende Molekülgestalt gegenüber der Strömung starr ist. Man wird das Problem wohl erst dann endgültig lösen können, wenn noch direktere Methoden als bisher ausgearbeitet sein werden, mit denen die Gestalt der Moleküle ermittelt werden kann.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir verbindlichst der Förderungsgemeinschaft für die Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie und der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft. Die I. G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) stellte uns freundlicherweise die Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

¹⁾ W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 1 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).

²⁾ J. M. Burgers, Sec. Rep. Viscos. and Plasticity 113 (1938).

³⁾ R. Signer, Helv. Chim. Acta **17**, 335 (1934).