

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

Über die Polyisobutylene

292. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **H. Staudinger, G. Berger und Kl. Fischer**²⁾

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Februar 1942)

1. Einleitung

Die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Stoffe ist wesentlich durch die Herstellung und Untersuchung von polymerhomologen Reihen gefördert worden³⁾. Durch Vergleich von verschiedenen Gliedern einer solchen Reihe wurden die Zusammenhänge zwischen dem Durchschnittspolymerisationsgrad und den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe erforscht. Dadurch wurde erkannt, daß die auffallenden physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe, wie ihre Festigkeit, Elastizität, ihre Quellung, vor allem aber die kolloide Natur ihrer Lösungen eine Funktion der Größe und der Gestalt ihrer Makromoleküle sind und nicht von einem

¹⁾ 291. Mitt.: M. Staudinger, „Holz als Roh- und Werkstoff“, im Erscheinen; gleichzeitig 53. Mitt. über Kautschuk; 52. Mitt.: H. Staudinger, Kautschuk 17, 101 (1941).

²⁾ Die hemikolloiden Polyisobutylene wurden im Jahre 1936 von Dr. G. Berger untersucht, die eukolloiden im Jahre 1939 und 1940 von Dr. Kl. Fischer. Die Untersuchungen mußten wegen Einberufung des letzteren abgebrochen werden. Bei der technischen Bedeutung der Polyisobutylene soll die Arbeit trotz ihrer Unvollständigkeit veröffentlicht werden.

³⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 39.

besonderen micellaren Bau dieser Produkte abhängen, wie man früher vielfach annahm¹⁾.

Vollständige polymerhomologe Reihen von den niederen Gliedern über die Hemikolloide und Mesokolloide bis zu den höchstmolekularen Vertretern, den Eukolloiden²⁾, können durch Polymerisation von Vinylderivaten unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden³⁾.

Es gelingt aber nicht, bei allen Vinylderivaten sämtliche Vertreter einer polymerhomologen Reihe herzustellen. So sind z. B. eukolloide Vertreter der Polyindene⁴⁾ und der Polyane-thole⁵⁾ noch nicht bekannt. Bei der Polymerisation des Styrols⁶⁾, des Vinylchlorids, des Acrylesters und des Vinylacetates kann man dagegen je nach den Polymerisationsbedingungen hemikolloide bis eukolloide Vertreter erhalten. Eine gleiche vollständige polymerhomologe Reihe liegt auch bei den Polyisobutylenen vor. Dort lassen sich unter Benutzung von verschiedenen Katalysatoren Polymerisationsprodukte vom niedersten bis zum höchsten Polymerisationsgrad gewinnen. Die hemikolloiden Vertreter werden in der Technik als Schmieröle verwandt⁷⁾; die mesokolloiden und eukolloiden Produkte haben wegen ihrer kautschukähnlichen Eigenschaften Bedeutung⁸⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. die älteren Micellartheorien von Karrer, Hess, Bergmann und Pummerer und die neuere von K. H. Meyer, *Z. angew. Chem.* **41**, 935 (1928).

²⁾ Über die Einteilung der organischen Kolloide, vgl. H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, II. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 124.

³⁾ H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose*, Verlag Springer, Berlin, 1932, S. 39.

⁴⁾ H. Staudinger u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **12**, 934 (1929).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 73 (1935).

⁶⁾ Am Beispiel des Polystyrols ist die Änderung der Eigenschaften der polymeren Stoffe mit zunehmendem Polymerisationsgrad zuerst studiert worden. H. Staudinger u. Mitarb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 241 (1929).

⁷⁾ H. J. Waterman u. J. J. Leendertse, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **54**, 139 (1935); *Trans. Faraday Soc.* **53**, 231 (1936).

⁸⁾ A. Schwarz, *Kautschuk* **13**, 183 (1937); W. J. Sparks, I. E. Lighthown, L. B. Turner, P. K. Frolich u. C. A. Klebsattel, *Ind. Engng. Chem. Bd.* **32**, 731 (1940); *Kunststoffe* **30**, 380 (1940); A. Springer, *Kunststoffe* **30**, 291 (1940).

2. Darstellung der Polyisobutylene

Über die Polymerisation des Isobutylen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Vor allem existiert darüber eine große Patentliteratur. Relativ niedermolekulare, destillierbare Produkte vom Polymerisationsgrad 3—12 sind von Lebedew¹⁾ durch Einwirkung von Floridin auf Isobutylen und weiter von Watermann²⁾ mittels Aluminiumchlorid oder Silicagel erhalten worden. Von Staudinger und Brunner wurde noch ein hemikolloides Produkt vom Durchschnittspolymerisationsgrad 27 isoliert³⁾.

Zur Gewinnung größerer Mengen von hemikolloiden Produkten polymerisierten wir Isobutylen (160 g) mit entwässerter Floridaerde (150 g) und trennten die niedermolekularen, destillierbaren Produkte (etwa 100 g) von den hemikolloiden Produkten (etwa 50 g) durch Behandeln mit Aceton. Die niedermolekularen, acetonlöslichen Teile wurden durch Destillation i. V. und schließlich im Hochvakuum getrennt und so flüssige Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad 3—12 erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurden. Die in Aceton unlöslichen, hemikolloiden Vertreter wurden durch fraktionierendes Ausfällen aus Benzollösung mit Aceton in höher- und niedermolekulare Fraktionen zerlegt. Die niedermolekularen Anteile lassen sich von den höhermolekularen auch durch Extraktion mit heißem Aceton abtrennen.

Mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad über 500 werden nach dem Verfahren von Fritz Hofmann⁴⁾ durch Polymerisation mit Borfluorid gewonnen. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Polymerisation heftig und führt zu mesokolloiden Produkten. Bei -80° bilden sich dagegen unter langsamer Polymerisation

¹⁾ S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 163 (1925).

²⁾ H. J. Waterman, J. Over and A. J. Tulleners, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 699 (1934); J. J. Leendertsee, A. J. Tulleners u. H. J. Waterman, ebenda 52, 515 (1933).

³⁾ H. Staudinger u. M. Brunner, Helv. chim. Acta 13, 1375 (1930).

⁴⁾ Fritz Hofmann, Chemiker-Ztg. 57, 5 (1933); Fritz Hofmann u. M. Otto, F. P. 632768, C. 1928, II, 1035; DRP. 513862, C. 1932, I, 1713; 505265 u. 512959, C. 1931, II, 4094.

eukolloide Vertreter¹⁾. Man macht also hier dieselben Erfahrungen wie bei anderen derartigen Polymerisationsprozessen, z. B. bei der Polymerisation des Styrols²⁾, nämlich daß bei tiefer Temperatur Vertreter mit höheren Durchschnittspolymerisationsgraden entstehen als bei höherer³⁾.

Weiter standen uns für die folgenden Versuche eine Reihe technischer Präparate zur Verfügung⁴⁾. Diese mesokolloiden und eukolloiden Polymerisate wurden durch Lösen in Toluol und durch fraktionierendes Ausfällen mit Aceton oder Methylalkohol in einzelne Fraktionen zerlegt, die durch Wiederholen der Operation gereinigt wurden.

Einige dieser Polyisobutylenen wurden analysiert und haben danach die Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_8)_n$.

Tabelle 1
Analysen von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen⁵⁾

Produkt		\bar{p}	% C	% H	Asche
Polyisobutylene I	Fr. 1	9000	85,73	14,47	—
	Fr. 2	4500	86,05	14,17	—
" II	Fr. 1	1600	85,71	14,46	—
	Fr. 2	1100	85,74	14,30	—
	Fr. 3	600	85,70	14,30	—

Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_8)_x$: C 85,63 H 14,37

Was die Bildung der niederpolymeren Produkte betrifft, die sich durch Einwirkung von Floridin oder durch Aluminiumchlorid auf Isobutylene bilden, so können diese durch eine kondensierende Polymerisation entstanden sein⁶⁾; es kann also ein monomeres Molekül unter Wanderung eines Wasserstoff-

¹⁾ R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, J. Amer. chem. Soc. **62**, 276 (1940).

²⁾ H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 241 (1929); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34**, 187 (1936).

³⁾ Anders ist es bei den Polykondensationsprozessen; denn bei diesen entstehen bei höherer Temperatur Produkte mit höherem Molekulargewicht als bei tiefer: vgl. z. B. die Bildung von Superpolyestern nach W. H. Carothers.

⁴⁾ Die Direktion der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, stellte uns in entgegenkommender Weise eine Reihe von Polymerisaten zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle bestens danken.

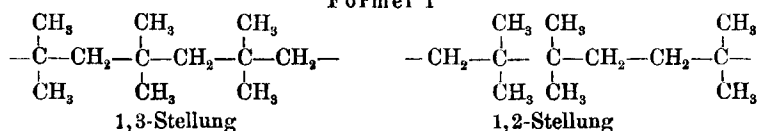
⁵⁾ Die Mikroanalysen wurden von Dr. S. Kautz ausgeführt.

⁶⁾ F. C. Whitmore, Ind. Engng. Chem. **26**, 94 (1934).

atoms sich an die Doppelbindung eines anderen angelagert haben. Die Doppelbindung des dimeren Produktes kann dann mit einem weiteren monomeren Molekül reagieren usw. Durch eine solche kondensierende Polymerisation können sich nur relativ niederepolymere Produkte bilden, da die Doppelbindung in den höhermolekularen Produkten reaktionsträge wird. Die mesokolloiden und eukolloiden Polymeren verdanken ihre Bildung einer Kettenreaktion¹⁾, die an diesem Beispiel noch nicht studiert ist. In der Technik werden mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene in der Regel durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Zur Konstitutionsaufklärung der Polymerisationsprodukte müßte untersucht werden, ob sich die monomeren Moleküle derart zusammenlagern, daß die Methylgruppen stets in 1,3-Stellung oder in 1,2-Stellung stehen, oder ob beide Gruppierungen in den polymeren Molekülen enthalten sind.

Formel 1



Diese Frage ist noch nicht definitiv aufgeklärt²⁾. Da aber in den Polystyrolen³⁾ wie in den Polyvinylacetaten⁴⁾ diese Substituenten in 1,3-Stellung stehen, so kann man gleiches für die Polyisobutylene annehmen⁵⁾.

¹⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935). Vgl. vor allem die eingehenden Untersuchungen dieser Kettenreaktion von G. V. Schulz, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 18, 367 (1938); Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, München 1939, S. 29.

²⁾ Vgl. R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, a. a. O. S. 279.

³⁾ H. Staudinger u. A. Steinhöfer, Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

⁴⁾ H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931).

⁵⁾ Über die Stellung der Substituenten in den polymeren Produkten vgl. S. C. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938); derselbe u. Ch. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 60, 280 (1938); 61, 1682 u. 3234 (1939); derselbe u. J. Ch. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939).

Weiter ist festzustellen, ob sich bei der Polymerisation des Isobutylen Fadenmoleküle bilden, oder ob die Makromoleküle des Polyisobutylen zwar langgestreckt, aber verzweigt sind. Die Bildung solcher unregelmäßig gebauter Makromoleküle könnte durch geringe Verunreinigungen¹⁾ im Ausgangsmaterial hervorgerufen werden²⁾, die die Verzweigungsreaktion veranlassen; solche Verunreinigungen sind in dem technischen Isobutylen nicht ausgeschlossen.

Schließlich muß noch erforscht werden, welche Endgruppen die Polyisobutylenkette besitzt; die eine Endgruppe könnte eine Methylgruppe, die andere eine Äthylenbindung sein. Diese Frage könnte eventuell durch Untersuchung der hemikolloiden Vertreter entschieden werden.

Die nachstehenden Untersuchungen befassen sich vor allem mit der Bestimmung des Polymerisationsgrades der Polyisobutylen, um Zusammenhänge zwischen Kettenlänge und physikalischen Eigenschaften zu studieren.

3. Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Kettenlänge der Polyisobutylen

Bei den Polyisobutylen bestehen die gleichen Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und Durchschnittspolymerisationsgrad wie bei den ähnlich gebauten Hydrokautschuken³⁾. Bei letzteren sind allerdings die eukolloiden Vertreter nur schwer zugänglich, so daß diese bisher nicht genauer untersucht sind, während diese bei den Polyisobutylen leicht zu erhalten sind. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit zunehmendem Polymerisationsgrad geht aus folgender Tab. 2 hervor.

¹⁾ Über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Polymerisation vgl. R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frölich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, a. a. O.

²⁾ Styrol, das geringe Mengen Divinylbenzol enthält, gibt ein unlöslich, begrenzt quellbares Polystyrol, vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935). Sehr geringe Mengen Divinylbenzol führen zu löslichen Produkten mit stark verzweigten Molekülen.

³⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1332 (1930).

Die niedermolekularen Polyisobutylene bis zu einem Polymerisationsgrad 12 sind destillierbare Flüssigkeiten, deren Viscosität mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Die hemikolloiden Produkte vom Polymerisationsgrad 20 bis 150 sind zähe, klebrige Massen von ähnlicher Beschaffenheit wie die hemikolloiden Hydrokautschuke und Kautschuke. Auffallend ist ihre hohe Klebrigkeit; diese nimmt bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 50 zu, um nachher bei den mesokolloiden, vor allem bei den eukolloiden Produkten zu verschwinden. Die mesokolloiden und hauptsächlich die eukolloiden Polyisobutylene sind elastisch, ähnlich wie der natürliche Kautschuk und der eukolloide Hydrokautschuk. Wie sich schon aus den Untersuchungen des letzteren ergab, sind für die elastischen Eigenschaften des Kautschuks nicht etwa die Doppelbindungen ver-

Tabelle 2
Änderung der physikalischen Eigenschaften der Polyisobutylene mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP)

Produkte	DP	Eigenschaften	Geschwindigkeit der Löslichkeit und Quellbarkeit						Viscosität bei 1%ig. Lösung.*)
			Aceton	Äther	Benzol	Cyclohexan	CCl ₄	Quellbarkeit	
Niedermolekulare Hemikolloide	5—12	destillierbare Öle	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	rasch löslich ohne Quellung	sehr niederviscose Sollösungen
Mesokolloide	20—150	klebrige, schmierige Massen	nicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich ohne Quellung	niederviscose Sollösungen
Eukolloide	150—2000	plastische und elastische Massen	nicht löslich	schwer löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	lös. unt. mäßiger Quellung	viscose Gellösungen
	2000—5000	zähe, wenig plastische, hochelastische Massen	nicht löslich	nicht löslich	schwer löslich	löslich	löslich	langsam lös. unter starker Quellung	hochviscose Gellösungen

*) Über Sol- u. Gellösungen vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 78.

antwortlich, wie früher angenommen wurde¹⁾; sondern die Elastizität dieser Kohlenwasserstoffe ist lediglich eine Funktion der Moleküllänge²⁾; denn Kautschuke, Hydrokautschuke und Polyisobutylene mit etwa 3000—5000 Kettenatomen zeigen ungefähr die gleiche Elastizität³⁾. Bei dieser Gruppe hochpolymerer Kohlenwasserstoffe kann man weiter feststellen, daß die Plastizität mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt, während die Elastizität anwächst⁴⁾.

W. Kuhn⁵⁾, K. H. Meyer, H. Mark und andere nehmen an, daß bei der elastischen Dehnung die in ungedehnten Kohlenwasserstoffen stark gekrümmten Makromoleküle gestreckt werden. Die bei diesen hochpolymeren Kohlenwasserstoffen beim Streckungsvorgang erfolgte Krystallisation fände dadurch eine einfache Erklärung; so krystallisieren auch mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene sehr gut beim Strecken⁶⁾. Dies spricht dafür, daß in diesen Kohlenwasserstoffen langgestreckte unverzweigte Molekülketten vorhanden sind.

Diese heute übliche Annahme zur Erklärung der Elastizität und der Krystallisation steht im Widerspruch mit einer Reihe von Beobachtungen, die für die Formbeständigkeit der organischen Moleküle sprechen⁷⁾. Aus Viscositätsmessungen läßt sich nämlich folgern, daß die Makromoleküle von linearmakromolekularen Stoffen auch in Lösung annähernd dieselbe langgestreckte Gestalt besitzen wie im festen Zustand⁸⁾. Ist diese Schluß-

¹⁾ Vgl. F. Kirchoff, Kolloid-Z. 30, 176 (1922); Kautschuk 6, 31 (1930); H. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk 6, 5 (1930).

²⁾ Vgl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1332 (1930); Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 921 (1930).

³⁾ Wie weit sich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe von gleicher Kettenlänge in ihrer Elastizität unterscheiden, ist noch genauer zu untersuchen.

⁴⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2922 (1929).

⁵⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); 76, 258 (1936); Z. angew. Chem. 49, 858 (1936); 51, 642 (1938).

⁶⁾ R. Brill u. F. Halle, Naturwiss. 26, 12 (1938); C. S. Fuller, C. J. Frosch u. N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. 62, 1905 (1940).

⁷⁾ Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig 1941. S. 206.

⁸⁾ Wöhlisch hat in seiner ersten Arbeit über die Kinetik statistischer Theorie der Elastizität des Kautschuks angenommen, daß die

folgerung richtig, dann muß eine andere Erklärung für die Elastizität und für die Krystallisation hochpolymerer Kohlenwasserstoffe gesucht werden. Darauf kann erst dann näher eingegangen werden, wenn die Frage nach der Form der Makromoleküle dieser hochpolymeren Kohlenwasserstoffe in Lösung wie im festen ungedehnten Zustand weiter geklärt ist. Vor allem muß die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe bekannt sein; denn sowohl im Kautschuk und Hydrokautschuk¹⁾ wie in den Polyisobutylenen läßt sich noch nicht entscheiden, ob die langgestreckten Makromoleküle verzweigt oder unverzweigt sind²⁾.

In bezug auf die Löslichkeit der verschiedenen Vertreter der polymerhomologen Polyisobutylene macht man dieselbe Feststellung wie bei anderen polymerhomologen Reihen. Die niedermolekularen Vertreter sind in einer großen Zahl von organischen Lösungsmitteln leicht löslich bzw. mit diesen mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab und die höchstmolekularen Produkte lösen sich nur in einer beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln, und zwar nur in solchen, die die gelösten Makromoleküle besonders gut solvatisieren³⁾. So sind z. B. die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene in Cyclohexan viel leichter löslich als in Benzol. Daß das aliphatische Cyclohexan die Polyisobutylene stärker solvatisiert als das aromatische Benzol, läßt sich daran erkennen, daß die Viscositätszahlen von Polyisobutylenen in ersterem Lösungsmittel höher als in letzterem sind. Gleiches ist auch beim Hydrokautschuk der Fall; denn nach allgemeinen Erfahrungen sind die Viscositätszahlen eines Produktes in ver-

Teilchen eines Kautschuks langgestreckt und starr sind. Vgl. Vereinigte physikalisch-medizinische Gesellschaft, Würzburg, N. F. 51, 252 (1926); Kolloid-Z. 89, 239 (1939).

¹⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940); 157, 158 (1940); 158, 304 (1941).

²⁾ Seitenketten in langgestreckten Fadenmolekülen erhöhen die Elastizität; sie wirken gewissermaßen wie die Einlagerung von Weichmachern auf die Elastizität ein. Vgl. H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2922 (1929); vgl. Überreiter, Z. physik. Chem. (B) 46, 157 (1940).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46, 155 (1940).

schiedenen Lösungsmitteln um so höher, je besser die Lösungsmittel das Produkt solvatisieren¹⁾.

Die Unterschiede in der Löslichkeit von hochmolekularen Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich besonders leicht dadurch feststellen, daß man die Menge von Fällungsmitteln bestimmt, die einer Lösung zugegeben werden muß, um eine Ausfällung zu erreichen. Sie ist in guten Lösungsmitteln weit größer als in schlechten¹⁾. Nach Tab. 3 ist Cyclohexan das beste Lösungsmittel für die Polyisobutylene, da die größte Menge von Fällungsmitteln notwendig ist, um aus der Lösung den polymeren Kohlenwasserstoff auszufällen. Benzol ist das schlechteste Lösungsmittel; denn hier genügen schon geringe Mengen von Fällungsmitteln, um die Ausfällung hervorzurufen. Toluol löst die Polyisobutylene, wohl infolge seiner aliphatischen Methylgruppe, schon besser als das rein aromatische Benzol. In allen Lösungsmitteln sind die höherpolymeren Produkte schwerer löslich als die von niederpolymeren²⁾.

Tabelle 3

Löslichkeit von eukolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 5 \text{ g im Liter}$).

$$\text{Löslichkeit} = \frac{\text{Mol-Fällungsmittel}}{\text{Mol-Lösungsmittel}}$$

Lösungsmittel	DP = 1200		DP = 1700		DP = 2600	
	A.	M. ³⁾	A.	M. ³⁾	A.	M. ³⁾
Cyclohexan	1,52	—	1,11	—	0,97	—
Tetrachlorkohlenstoff.	0,71	0,56	0,51	0,38	0,47	0,36
Hexan	0,68	—	0,60	—	0,59	—
Benzol	0,24	0,28	0,09	0,11	0,02	0,05

A. = mit Aceton gefällt

M. = mit Methanol gefällt

Bei Beginn der Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks und Hydrokautschuks schien es auffallend zu

¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

²⁾ Vgl. die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Fällungstitration von G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, ebenda (B) 46, 105 (1940); diese soll auch auf die Polyisobutylene ausgedehnt werden.

³⁾ Methanol ist mit Cyclohexan und Hexan nicht mischbar und deshalb nicht als Fällungsmittel zu gebrauchen.

sein, daß Produkte von einem Molekulargewicht von 100 000 bis 500 000 in organischen Lösungsmitteln noch leicht löslich sind; denn das Hexakontan vom Molekulargewicht 842 ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, und noch höhermolekulare Paraffine vom Molekulargewicht 5000 und mehr lösen sich nur in der Hitze etwas in organischen Lösungsmitteln auf¹⁾. Die leichte Löslichkeit der Polyisobutylene rührt von den seitenständigen Methylgruppen her. Es wurde bei den Paraffinen nachgewiesen, daß durch solche seitenständige Gruppen ihre Löslichkeit sehr stark zunimmt²⁾.

Bei Polyprenen wurde durch Überführung in polymeranaloge Polyprane nachgewiesen, daß die Kolloidteilchen in ihren Lösungen Makromoleküle sind³⁾ und nicht, entsprechend früherer Annahmen, Micellen⁴⁾. Bei Polyisobutylenen ist ein solcher direkter Beweis für den makromolekularen Bau der Kolloidteilchen noch nicht erbracht, da bei diesen reaktions-trägen Kohlenwasserstoffen Umsetzungen zu polymeranalogen Produkten noch nicht durchgeführt werden konnten. Da aber bei den polymerhomologen Reihen der Polyisobutylene ähnliche Zusammenhänge zwischen ihren physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Vertreter und der Größe der Kolloidteilchen bestehen wie beim Kautschuk, so ist auch für die Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen anzunehmen⁵⁾. Allerdings gilt diese Aussage nur für Lösungen in guten Lösungsmitteln. Die Lö-

¹⁾ Vgl. über ein hochmolekulares anormales Paraffin, Fr. Fischer u. H. Tropsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1330 (1927); H. Pichler, Z. angew. Chem. 51, 412 (1938); Fr. Fischer u. H. Pichler, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 327 (1939).

²⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 (1932).

³⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 304 (1934).

⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1939 (1928).

⁵⁾ Während früher fast allgemein ein micellarer Bau der Kolloidteilchen in hochmolekularer Lösung angenommen wurde, wird heute von vielen Autoren ohne weiteres ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen gefordert. Es sei darauf hingewiesen, daß der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen erst dann gesichert ist, wenn er durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen ist.

sungen der eukolloiden Polyisobutylene in Benzol verhalten sich in mancher Hinsicht anormal; es muß deshalb noch untersucht werden, ob nicht die Kolloidteilchen in solchen Lösungen aus Assoziationen von Makromolekülen bestehen¹⁾.

Wie bei anderen linearmakromolekularen Stoffen²⁾, so ist auch in der polymerhomologen Reihe der Polyisobutylene die Quellbarkeit der einzelnen Vertreter eine Funktion ihrer Moleküllänge. Die hemikolloiden Vertreter sind ohne Quellung löslich; mit steigender Kettenlänge werden die Quellungserscheinungen immer stärker; die eukolloiden Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2000—5000 lösen sich unter starken Quellungserscheinungen (vgl. Tab. 2), da der Wirkungsbereich der langgestreckten Fadenmoleküle ein derartig großer ist, daß sie nur in relativ verd. Lösungen frei beweglich sind. Schon verdünnte, etwa 1%-ige Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene sind Gellösungen; nur sehr verd. Lösungen, deren spezifische Viscosität 0,2 und weniger beträgt, sind Sollösungen mit freier Beweglichkeit der Makromoleküle. Die Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene zeigen Abweichungen vom Hagen Poiseuilleschen Gesetz, wie dies bei allen Lösungen von eukolloiden linearmakromolekularen Produkten der Fall ist³⁾.

4. Prüfung des Viscositätsgesetzes an hemikolloiden Polyisobutylenen

Nach dem Viscositätsgesetz für linearmakromolekulare Stoffe nimmt die Viscositätszahl $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = Z_\eta$ in Sollösungen proportional mit der Zahl der Kettenatome (n) von Fadenmolekülen zu.

$$(1) \quad Z_\eta = K_m P = K_{\text{äqu}} \cdot n.$$

¹⁾ In Lösungen von Äthylcellulosen mit freien OH-Gruppen in Benzol sind die Kolloidteilchen nicht die Makromoleküle selbst, sondern Assoziationen derselben, also Übermoleküle; vgl. H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 71 (1938); E. Steurer, Kolloid-Z. 96, 333 (1941).

²⁾ H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 251 (1929); Kolloid-Z. 54, 137 (1931).

³⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2921 (1929); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg 1941, S. 107.

Bei niedermolekularen Paraffinen und ihren Derivaten ist $K_{\text{äqu}}$ für Benzol¹⁾ $0,95 \cdot 10^{-4}$, für Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ $1,05 \cdot 10^{-4}$ und für Cyclohexan²⁾ $1,2 \cdot 10^{-4}$. Es wurden die Viscositätszahlen von vier hemikolloiden Vertretern in diesen Lösungsmitteln bestimmt. Sie waren in Benzol, dem schlechtesten Lösungsmittel, am kleinsten, in Cyclohexan, dem besten, am höchsten (vgl. Tab. 4). Gleichzeitig wurde auch die Temperaturabhängigkeit ermittelt, und zwar das Verhältnis der Viscositätszahlen $Z_{\eta} 60^{\circ}$ zu dem der Viscositätszahlen $Z_{\eta} 20^{\circ}$ bestimmt. In Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff ist die Temperaturabhängigkeit ungefähr die gleiche wie bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. In Benzol dagegen ist sie etwas höher; möglicherweise deshalb, weil hier schon in geringem Maße die Moleküle assoziiert sind.

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an hemikolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

Fraktion	DP	$c_{\text{g/Liter}}$	$\eta_r 20^{\circ} \text{C}$	$Z_{\eta} 20^{\circ} \text{C}$	$\eta_r 60^{\circ} \text{C}$	$Z_{\eta} 60^{\circ} \text{C}$	$\frac{Z_{\eta} 60^{\circ} \text{C}}{Z_{\eta} 20^{\circ} \text{C}}$
In Cyclohexan							
1	26	27	1,170	0,0063	1,140	0,0052	0,83
2	39	20	1,172	0,0086	1,148	0,0074	0,86
3	40	20	1,191	0,0096	1,167	0,0083	0,87
4	59	16	1,235	0,0147	1,203	0,0127	0,87
In Tetrachlorkohlenstoff							
1	26	26	1,152	0,0058	1,127	0,0049	0,83
2	39	20	1,159	0,0080	1,136	0,0068	0,85
3	40	23	1,206	0,0090	1,177	0,0077	0,86
4	59	15	1,196	0,0130	1,173	0,0115	0,89
In Benzol							
1	26	31	1,152	0,0049	1,141	0,0046	0,94
2	39	28	1,188	0,0067	1,184	0,0066	0,99
3	40	29	1,207	0,0071	1,212	0,0073	1,03
4	59	14	1,137	0,0098	1,140	0,0100	1,02

Das mittlere Molekulargewicht³⁾ bzw. der mittlere Polymerisationsgrad dieser vier hemikolloiden Produkte wurde kryoskopisch in Cyclohexan ermittelt.

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

²⁾ H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk 12, 121 (1936).

³⁾ Über das nach osmotischer oder kryoskopischer Methode ermittelte Molekulargewicht vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); 47, 163 (1940).

Tabelle 5

Kryoskopische Bestimmung von hemikolloiden Polyisobutylenen in Cyclohexan

Fraktion	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Δ	\bar{M}	$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{56}$
1	27,2	0,3780	0,197	1420	25
	27,2	0,3744	0,193	1440	26
2	27,2	0,3191	0,108	2200	39
	27,2	0,3644	0,121	2200	39
3	27,2	0,3073	0,100	2300	41
	27,2	0,4881	0,170	2100	38
4	27,2	0,3073	0,065	3500	62
	27,2	0,3854	0,091	3100	55

Diese Werte müßten noch durch Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln nachgeprüft werden. In Benzol, dem schlechtesten Lösungsmittel für die Polyisobutylene, wurden in allen Fällen etwas höhere Werte für das Molekulargewicht erhalten; dies deutet ebenfalls darauf hin, daß Assoziationen vorliegen. Diese kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuwerten, da bei linearmakromolekularen Stoffen vielfach anormale Gefrierpunktsdepressionen beobachtet wurden, und zwar nicht nur bei Polysacchariden¹⁾, sondern auch bei Polyanetholen²⁾.

Es wurden nun aus den mittleren Polymerisationsgraden und den Viscositätszahlen die K_m -Konstanten berechnet bzw. aus den Viscositätszahlen und der Kettengliederzahl (n) die K_{aqu} -Konstanten nach Gleichung 1 (vgl. Tab. 6).

Die bei den hemikolloiden Polyisobutylenen ermittelten K_{aqu} -Konstanten haben ungefähr dieselbe Größe wie die bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen gefundenen, wie folgende Zusammenstellung zeigt (Tab. 7).

¹⁾ Vgl. K. Hess u. Mitarb., Chemie der Cellulose, Leipzig, 1928; vgl. dazu H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1577 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2346 (1935).

Tabelle 6

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von hemikolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

Fraktion	DP	n	Z_{η}	$K_m \cdot 10^4$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
In Cyclohexan					
1	26	52	0,0063	2,4	1,2
2	39	78	0,0086	2,2	1,1
3	40	80	0,0096	2,4	1,2
4	59	118	0,0147	2,4	1,2
In Tetrachlorkohlenstoff					
1	26	52	0,0058	2,2	1,1
2	39	78	0,0080	2,0	1,0
3	40	88	0,0090	2,2	1,1
4	59	118	0,0130	2,2	1,1
In Benzol					
1	26	52	0,0049	1,9	0,94
2	39	78	0,0067	1,7	0,86
3	40	80	0,0071	1,8	0,89
4	59	118	0,0098	1,7	0,83

Tabelle 7

Vergleich der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von fraktionierten hemikolloiden Polyisobutylenen mit denen bei niedermolekularen einheitlichen Substanzen gefundenen

	$K_{\text{äqu}}$ -Konstanten in		
	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol
Bei niedermolekularen einheitlichen Substanzen	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$
Bei hemikolloiden Polyisobutylenen	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$

Danach ist auch für hemikolloide Polyisobutylene mit 52—118 Kettengliedern das Viscositätsgesetz gültig. Die seiteständigen Methylgruppen haben also auf die Viscosität keinen Einfluß. Es haben demnach Verbindungen mit gleicher Kettenlänge, also kettenanalogue Verbindungen, die gleiche Viscositätszahl, unabhängig vom Durchmesser ihrer Fadenmoleküle, vorausgesetzt natürlich, daß diese Verbindungen verschiedenen Durch-

messers gleich solvatisiert sind¹⁾. Die Makromoleküle der hemikolloiden Polyisobutylene sind danach nach Formel 1 oder 2 konstituiert; Verzweigungen durch Nebenreaktionen sind in diesen Makromolekülen nicht vorhanden.

5. Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Durchschnittspolymerisationsgraden bei mesokolloiden und eukolloiden Polymeren

a) Das Viscositätsgesetz bei mesokolloiden und eukolloiden Polymeren

In der Patenlliteratur finden sich vielfach Angaben über die Höhe des Polymerisationsgrades dieser technisch wichtigen Produkte. Diese Werte sind voraussichtlich aus Viscositätsmessungen errechnet, unter der Annahme, daß auch bei den mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen das Viscositätsgesetz gilt, wie dies bei Cellulose und Cellulosederivaten der Fall ist²⁾. Weitere Untersuchungen ergaben aber, daß bei den synthetischen Hochpolymeren, hauptsächlich bei Polyvinylderivaten kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Polystyrole sind nicht polymeranalog; denn die K_m -Konstanten von Polystyrolen werden um so kleiner, bei je höherer Temperatur die Polymerisation durchgeführt wurde. Polymerisiert man dagegen bei ein und derselben Temperatur, so erhält man Gemische von polymerhomologen Polystyrolen³⁾ (vgl. Tab. 8), die die gleiche K_m -Konstante besitzen, unabhängig davon, ob sie durch Polymerisation von reinem Styrol oder von Styrollösungen gewonnen wurden. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde angenommen, daß bei verschiedenen Temperaturen Polystyrole mit verschiedenen Verzweigungsgraden sich bilden, ohne daß es bisher gelungen ist, die Art der Verzweigungen chemisch nachzuweisen.

¹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 73.

²⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 92.

³⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 36, 184 (1937); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44, 227 (1939).

Tabelle 8

Beziehung zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad bei fraktionierten Polystyrolen (Polymerisationstemperatur 132°)¹⁾

\bar{P} osmotisch	$Z_\eta \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ nach (1)
355	2,08	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

Bei anderen Polyvinylderivaten, z.B. bei den Polyvinylchloriden²⁾, den Polyvinylacetaten³⁾, Polyacrylestern³⁾ und Polymethacrylestern¹⁾ beobachtete man dagegen einen Gang der K_m -Werte, derart, daß diese — unabhängig von der Darstellungstemperatur — mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

Die Beziehung zwischen Viscositätszahl und Polymerisationsgrad läßt sich bei einer Reihe dieser Produkte durch folgende, von R. Houwink vorgeschlagene Gleichung wiedergeben⁴⁾:

$$(2) \quad Z_\eta = K \cdot P^{0,8-0,9},$$

oder nach Schulz und Dinglinger¹⁾:

$$(3) \quad Z_\eta = K_m \cdot P + b.$$

Der Grund für das andersartige Verhalten dieser Polyvinyl-derivate ist noch nicht sicher bekannt. Möglicherweise besitzen diese Polyvinyl-derivate zwar langgestreckte, aber mäander-

¹⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] 158, 136 (1941).

²⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

³⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

⁴⁾ R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940).

förmig gewundene Makromoleküle¹⁾. Man muß dann annehmen, daß bei den Hemikolloiden diese Mäanderform noch nicht so ausgesprochen ist wie bei den Mesokolloiden und Eukolloiden. Weiter ist möglich, daß die Makromoleküle der mesokolloiden und eukolloiden Vertreter keine Fadenmoleküle, sondern daß sie mehr oder weniger verzweigt sind. In diesem Fall müßte man annehmen, daß mit zunehmendem Polymerisationsgrad die Verzweigungen immer mehr zunehmen.

Um zur Lösung dieser Frage beizutragen, wurden die Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und dem osmotischen Druck bei mesokolloiden und bei eukolloiden Polyisobutylen genauer studiert. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß bei den Makromolekülen dieser Gruppe Verzweigungen nicht sehr wahrscheinlich sind, nachdem die der Hemikolloide unverzweigt sind.

Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, gilt das Viscositätsgesetz für die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene aber ebensowenig wie für die entsprechenden Vertreter der auf S. 111 genannten Vinyl derivative, während es für Hemikolloide nach Versuchen des Abschnittes 4 noch gültig ist.

In der folgenden Tab. 9 sind die bisher beobachteten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten der Polyvinyl derivative zusammengestellt. Die bei niedermolekularen Verbindungen bestimmten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten liegen für die benutzten Lösungsmittel zwischen $0,95 \cdot 10^{-4}$ bis $1,2 \cdot 10^{-4}$. Die bei den mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen gefundenen $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten sind also nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{5}$ so groß wie die bei Niedermolekularen beobachteten Werte. Auch hier läßt sich kein Entscheid treffen, ob die Makromoleküle dieser Polyisobutylene mehr oder weniger mäanderförmig gewunden sind, oder ob sie Verzweigungen enthalten. Solche Nebenreaktionen sind nicht ausgeschlossen, da das Isobutylen voraussichtlich nie frei von Spuren von anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. von Butadien ist, die zu Verzweigungsreaktionen Anlaß geben können.

¹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig 1941, S. 217.

Tabelle 9
Vergleich der $K_{\text{äqu}}$ -Werte von Polyvinylverbindungen

Produkt	Lösungs- mittel	DP		Kettenglieder- zahl n		$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
		von	bis	von	bis	
Polyisobutylene	Toluol	600	—9000	1200	—18000	0,25—0,17
Polyvinylchloride	Tetrahydrofuran	1000	—2500	2000	—5000	0,52—0,27
Polyvinylacetat	Aceton	850	—3650	1700	—7300	0,26—0,12
Polyacrylsäuremethylester	„	870	—3750	1700	—7500	0,22—0,16
Polymethacrylsäuremethylester	„	250	—2600	500	—5200	0,27—0,10
Polystyrol	Toluol	800	—6000	1600	—12000	0,2—0,63

b) Osmotische Messungen

Die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene verhalten sich in bezug auf ihre Quellbarkeit und die Viscosität ihrer Lösungen wie die Linearkolloide, wie man dies auch aus dem chemischen Aufbau erwarten sollte. Es wurde deshalb angenommen, daß auch sie ein anormales osmotisches Verhalten zeigen, daß also das van't Hoff'sche Gesetz für ihre Lösungen nicht gilt, sondern daß mit steigender Konzentration die p/c -Werte ansteigen, wie dies bei Lösungen von Kautschuk, Polymethacrylestern, Nitrocellulosen und Polystyrolen der Fall ist¹⁾.

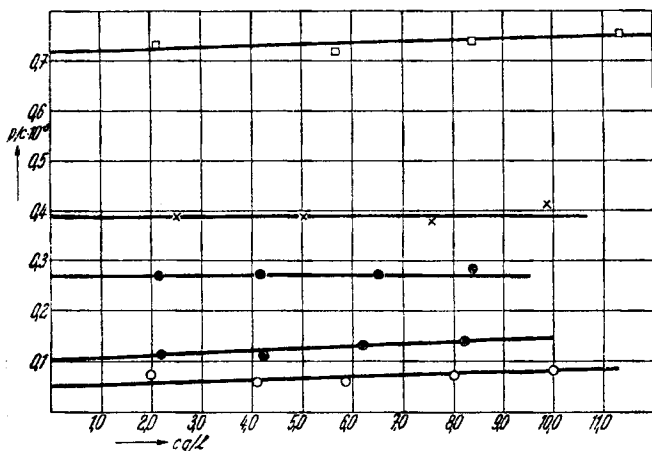
Es wurden einige osmotische Messungen an mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in Toluol durchgeführt und dazu das von G. V. Schulz konstruierte Osmometer benutzt²⁾. Auffallenderweise sind in diesem Lösungsmittel die p/c -Werte annähernd konstant, wie dies aus der graphischen Darstellung (vgl. umstehende Abbildung) hervorgeht.

Die Lösungen der Polyisobutylene in Toluol verhalten sich also in bezug auf ihren osmotischen Druck wie Lösungen von

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320, 2336 (1935).

²⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936); vgl. auch Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band II (1942), Verlag Lehmann, S. 49.

Sphärkolloiden, bei denen ebenfalls das van't Hoff'sche Gesetz gilt. Nach ihrem ganzen sonstigen Verhalten liegen dagegen Linearkolloide vor. Es wurde schon in einigen anderen Fällen bei ausgesprochenen Linearkolloiden beobachtet, daß ihre Lösungen annähernd dem van't Hoff'schen Gesetz gehorchen. So steigen z. B. die p/c -Werte von Polyvinylchloriden in Dioxan nur wenig an¹⁾ und ebenso die von Nitrocellulosen in Nitrobenzol²⁾.



Anstieg der p/c -Werte mit wachsender Konzentration (c) von Polyisobutylenen in Toluollösung bei 27° C.

Polyisobutylenen I: ○ Fraktion 1. ○ Fraktion 2.

Polyisobutylenen II: ● Fraktion 1. × Fraktion 2. □ Fraktion 3.

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, daß der Anstieg der p/c -Werte stark vom Lösungsmittel abhängt³⁾. Man kann aus diesen Versuchen schließen, daß die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz in denjenigen Lösungsmitteln besonders stark sind, in denen die gelösten Fadenmoleküle gut solvatisiert sind⁴⁾.

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

²⁾ A. Dobry, J. chim. physique 12, 50 (1935); Bull. Soc. chim. France 22, 1882 (1935).

³⁾ Vgl. z. B. A. Dobry, Kolloid-Z. 81, 190 (1937). Zusammenfassende Darstellung bei G. V. Schulz, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band 2, Verlag Lehmann, 1942, S. 49.

⁴⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936); 184, 1 (1939).

Möglicherweise ist die annähernde Konstanz der p/c -Werte der Polyisobutylene in Toluol, ebenso wie die der Nitrocellulosen in Nitrobenzol oder der Polyvinylchloride in Dioxan darauf zurückzuführen, daß mit wachsender Konzentration Assoziationen stattfinden, die die p/c -Werte herabdrücken; dann wäre die Konstanz der p/c -Werte in diesen Fällen eine rein zufällige und nur dadurch bedingt, daß das Steigen der p/c -Werte bei wachsender Konzentration durch die zunehmende Assoziation in den konzentrierteren Lösungen aufgehoben wird.

Um diese Frage zu entscheiden, sollen noch osmotische Messungen von Polyisobutylenen in Cyclohexan durchgeführt werden. In diesem guten Lösungsmittel müßten sich diese Kohlenwasserstoffe wie die anderen linearmakromolekularen Stoffe verhalten; es müßten also die p/c -Werte mit wachsender Konzentration zunehmen. In Benzol, einem besonders schlechten Lösungsmittel, sollten dagegen die p/c -Werte mit wachsender Konzentration noch stärker als in Toluol sinken, falls bei höherer Konzentration Assoziationen eintreten.

Nach den Versuchen von A. Dobry an Nitrocellulosen haben die $\lim p/c$ -Werte von Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Größe, da in sehr verd. Lösungen in allen Fällen Makromoleküle gelöst sind. Deshalb ist anzunehmen, daß sich aus den $\lim p/c$ -Werten der Polyisobutylene in Toluol ihre mittleren Molekulargewichte errechnen lassen (vgl. Tab. 10). Über die Berechtigung dieser Annahme läßt sich erst dann entscheiden, wenn auch in diesem Falle die $\lim p/c$ -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt sind. Die Frage, ob in einer verd. Toluollösung Assoziationen oder Makromoleküle vorliegen, könnte weiter auch durch Bestimmung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen entschieden werden. Wenn die $\lim p/c$ -Werte mit höherer Temperatur entsprechend dem van't Hoff'schen Gesetz ansteigen, dann liegen Makromoleküle vor. Sind dagegen die Makromoleküle assoziiert, so würden diese bei höherer Temperatur mehr oder weniger in Einzelmoleküle zerfallen; dieser Zerfall müßte sich durch einen stärkeren Anstieg der p/c -Werte zu erkennen geben¹⁾.

¹⁾ Über osmotische Messungen an Nitrocellulosen und Polystyrolen bei verschiedenen Temperaturen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 180, 1 (1937); (B) 40, 319 (1938).

Tabelle 10

Bestimmung der mittleren Polymerisationsgraden von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen durch osmotische Messungen in Toluollösung bei 27°

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{p}{c}$	\bar{M}	\bar{P}
Polyisobutylen I: Fraktion 1					
2,00	0,15	0,08			
4,10	0,26	0,06			
5,90	0,38	0,06	0,05	500 000	9000
8,00	0,57	0,07			
10,00	0,83	0,08			
Fraktion 2					
2,20	0,23	0,10			
4,18	0,44	0,11			
6,20	0,77	0,12	0,10	240 000	4500
8,20	1,12	0,14			
Polyisobutylen II: Fraktion 1					
2,13	0,58	0,27			
4,14	1,11	0,27			
6,54	1,77	0,27	0,27	91 000	1600
8,40	2,38	0,28			
Fraktion 2					
2,54	0,98	0,39			
5,04	1,97	0,39			
7,57	2,88	0,38	0,39	63 000	1100
9,87	4,05	0,41			
Fraktion 3					
2,62	1,90	0,73			
5,69	4,09	0,72			
8,38	6,22	0,74	0,72	34 000	600
11,30	8,49	0,75			

6. Bestimmung der K_{aqu} -Konstanten von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in Toluol

Von den 5 Polyisobutylenen, deren Durchschnittspolymerisationsgrad durch osmotische Messungen in Toluol festgestellt war, wurden die Viscositätszahlen im gleichen Lösungsmittel bestimmt. Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der Viscosität durch Bestimmung aus dem Verhältnis der $Z_{\eta} 60^{\circ}$ zu dem von $Z_{\eta} 20^{\circ}$ ermittelt. Diese Temperaturabhängigkeit ist nach nachstehender Tab. 11 größer als 1, während sie bei

Tabelle 11
Viscositätsmessungen an Polyisobutylenen in Toluol

	c g/Liter	η_r 20° C	Z_η 20° C	η_r 60° C	Z_η 60° C	$\frac{Z_\eta}{Z_\eta}$ 60° C 20° C
Polyisobutylene I						
Frakt. 1	0,460	1,187	0,407	1,237	0,516	1,27
	0,540	1,222	0,412	1,277	0,513	1,25 1,26
Frakt. 2	0,447	1,076	0,170	1,093	0,208	1,22
	0,447	1,076	0,170	1,091	0,203	1,19 1,20
Polyisobutylene II						
Frakt. 1	1,46	1,078	0,053	1,093	0,064	1,21
	1,53	1,082	0,054	1,096	0,063	1,17 1,19
Frakt. 2	2,07	1,092	0,044	1,104	0,050	1,14
	2,00	1,091	0,045	1,102	0,051	1,13 1,13
Frakt. 3	2,89	1,091	0,031	1,098	0,034	1,09
	3,93	1,122	0,031	1,184	0,034	1,09 1,09

niedermolekularen Produkten ungefähr 0,8 bis 0,9 beträgt¹⁾. Daß die Viscositätszahlen bei 60° höher als bei 20° sind, kann eventuell so gedeutet werden, daß bei tieferer Temperatur diese mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene nicht makromolekular gelöst sind, sondern daß noch Assoziationen vorliegen, die beim Erwärmen zerfallen.

Aus den mittleren Polymerisationsgraden \bar{P} der Tab. 10 wurde die mittlere Kettengliederzahl \bar{n} dieser Polyisobutylene berechnet und aus ihrer Viscositätszahl der Tab. 11 ihre $K_{\text{äqu}}$ -Werte.

Tabelle 12

$K_{\text{äqu}}$ -Werte der mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene in Toluol

	\bar{P}	\bar{n}	Z_η	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
Polyisobutylene I				
Fraktion 1	9000	18 000	0,410	0,23
„ 2	4500	9 000	0,170	0,19
Polyisobutylene II				
Fraktion 1	1600	3 200	0,054	0,17
„ 2	1100	2 200	0,044	0,20
„ 3	600	1 200	0,031	0,25

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk u. Cellulose, Verlag Springer, 1932, S. 85 u. 171; derselbe u. F. Staiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 715 (1935).

Der $K_{\text{äqu}}$ -Wert für niedermolekulare Stoffe in Toluol ist $0,95 \cdot 10^{-4}$. Berechnet man also unter Benutzung dieser Konstanten bei diesen Polyisobutylenen aus ihren Viscositätszahlen ihr Molekulargewicht, so sind die so errechneten Werte nur etwa $\frac{1}{5}$ der durch osmotische Messungen erhaltenen wirklichen Größen. Die mit der Konstante $0,95 \cdot 10^{-4}$ errechnete Durchschnittskettengliederzahl Dn gibt nur die Länge der langgestreckten Makromoleküle in Lösung an, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß für die Längenbestimmung eines langgestreckten Moleküls in Lösung das Viscositätsgesetz gültig ist; die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich daraus, daß auch für mesokolloide und eukolloide Cellulosen das Viscositätsgesetz gültig ist.

7. Viscositätsmessungen an mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen

Um die Temperaturabhängigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu studieren, wurden von einer Reihe mesokolloider und eukolloider Polyisobutylene die Viscositätszahlen bei 20° und bei 60° in $0,2\%$ -igen Lösungen ermittelt. Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Produkte wurde durch viscosimetrische Messungen aus ihren Viscositätszahlen unter Benutzung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstante $0,2 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Aus der nachstehenden Tab. 13 ersieht man, daß die Temperaturabhängigkeit in Cyclohexan- und auch in Tetrachlorkohlenstofflösungen unter 1 ist; mit anderen Worten ist die Viscositätszahl in diesen Fällen bei 60° kleiner als bei 20° , wie dies bei niedermolekularen Verbindungen der Fall ist. Der geringe Anstieg bei den höchstmolekularen Produkten kann möglicherweise damit zusammenhängen, daß auch hier Assoziationen in ihren Lösungen vorliegen.

Überraschend ist dagegen die große Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahlen in Benzol, die so bedeutend ist, daß bei 60° die Viscositätszahlen eines eukolloiden Polyisobutylens über doppelt so groß sind als bei 20° . Dies deutet darauf hin, daß die eukolloiden Polyisobutylene in Benzol nicht normal gelöst sind; diese Frage soll noch durch weitere Versuche geklärt werden.

Tabelle 13

Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahlen in 0,2%-igen Lösungen von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

DP	$Z_{\eta} 60^{\circ} / Z_{\eta} 20^{\circ}$ in		
	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol
260	0,83	0,84	0,90
590	0,87	0,90	1,09
1200	0,94	0,97	1,51
1700	0,95	0,96	1,94
2600	0,95	0,98	2,15