

Spezifische Viskosität und Quellung von Polystyrolen.

Von

J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

I. Einleitung.

Die Viskositätserhöhung, die durch das Auflösen eines bestimmten Polystyrols in einer Flüssigkeit hervorgerufen wird, ist bekanntlich von der chemischen Natur der Flüssigkeit abhängig.¹ Sie ist am größten bei den sogenannten „guten“ Lösungsmitteln und geht in diesem Sinne im großen und ganzen parallel mit der Menge an „Fällungsmittel“, d. h. einer das Polymere nicht lösenden Flüssigkeit, die der Lösung bis zur beginnenden Fällung zugesetzt werden muß. Aber auch die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der mittleren Kettenlänge des Polymeren scheint von der chemischen Natur des Lösungsmittels abhängig zu sein. Bei großer Viskositätserhöhung, also in „guten“ Lösungsmitteln, gilt nämlich mit guter Annäherung die *Staudingersche* Beziehung, d. h. die Grundviskosität $[\eta]$

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{rel}/c \quad (1)$$

ist proportional der mittleren Kettenlänge. Bei kleinerer Viskositätserhöhung (in „schlechten“ Lösungsmitteln) scheint dagegen, soweit es die wenigen vorhandenen Messungen erkennen lassen, der Anstieg der Grundviskosität schwächer als proportional der mittleren Kettenlänge zu sein.

Die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität vom Lösungsmittel ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die festen Polymeren, infolge ihrer Entstehung durch Polymerisation aus flüssigem Monomeren, aus stark

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

verknäuelten und verfilzten Fadenmolekeln aufgebaut sein werden. Tritt das feste Polymere in Wechselwirkung mit einer schlecht lösenden Flüssigkeit, bei der das Zustandekommen der Mischung eine starke Energiezufuhr erfordert, so wird zwar das Polymere etwas Flüssigkeit aufnehmen, es wird quellen, der Filz wird aber nicht soweit gelockert und entwirrt, daß sich daraus Fadenmolekel ablösen können. Verwendet man Flüssigkeiten, bei denen die Energiebilanz der Mischung günstiger ist, so wird zwar der Filz soweit aufgelockert werden, daß die Fadenmolekel sich ablösen, das Polymere wird in Lösung gehen, die gelösten Fadenmolekel werden aber in sich noch stark verfilzt und verknäuel sein; bei einem noch besseren Lösungsmittel werden die gelösten Knäuel noch stärker aufgelockert werden bzw. aufquellen, bis schließlich bei optimalem Mischungsvermögen der Unterschied zwischen Knäueloberfläche und Knäuelinnerem überhaupt ganz verschwindet und alle Teile der Fadenmolekel in gleichmäßig innige Wechselwirkung mit der Flüssigkeit treten. Die größere Grundviskosität in den guten Lösungsmitteln ist nach dieser Vorstellung verursacht durch das stärkere Aufquellen der gelösten Molekelknäuel.²

Aber auch die verschiedene Abhängigkeit der Grundviskosität von der mittleren Kettenlänge in guten und schlechten Lösungsmitteln läßt sich auf dieser Grundlage verstehen, wenn man sich der von *W. Kuhn*³ entwickelten theoretischen Vorstellungen bedient. In einem guten Lösungsmittel entspricht der Zustand des Hochpolymeren dem der *Kuhnschen* „völlig durchspülten“ Fadenmolekel. Für diese gilt nach der *Kuhnschen* Ableitung die *Staudinger*-Gleichung

$$[\eta] = K \cdot \bar{P}. \quad (2)$$

In einem genügend schlechten Lösungsmittel sind dagegen „undurchspülte“ Molekelknäuel vorhanden und für diese gilt nach *Kuhn*

$$[\eta]' = K' \cdot \bar{P}^\alpha, \quad (3)$$

wo $\alpha < 1$, und zwar zwischen den Grenzen

$$0,6 \leq \alpha \leq 0,9 \quad (4)$$

anzunehmen ist.

II. Viskositätsmessungen.

Eine systematische experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit des Viskositätsgesetzes vom Lösungsmittel schien uns im Zusammenhang mit den eben geschilderten Vorstellungen über die Quellung der Molekelknäuel von Interesse zu sein. Die Verwendung reiner Flüssigkeiten als Lösungsmittel ist allerdings für diesen Zweck nicht günstig, da es schwierig

² Ähnliche Überlegungen finden sich schon bei *T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. chem. Soc. 64, 1557 (1942)*.

³ *W. Kuhn, H. Kuhn Helv. chim. Acta 26, 1394 (1943)*.

ist, auf diese Weise eine genügende Abstufung in der Güte der Lösungsmittel zu erhalten. Wir bedienten uns vielmehr der Gemische zweier Flüssigkeiten, deren eine ein gutes Lösungsmittel für Polystrol war, während die andere das Polymere praktisch nicht löste. Solche Gemische zwischen Lösungs- und Fällungsmittel sind bekanntlich nur in einem begrenzten Mischungsbereich als Lösungsmittel brauchbar; überschreitet der Gehalt an Fällungsmittel einen bestimmten Betrag, so tritt eben Fällung, also Bildung zweier koexistenter Phasen, ein. In dem für Lösungen verwendbaren Bereich läßt sich aber durch Variierung des Mischungsverhältnisses eine Reihe von Lösungsmitteln von beliebig fein abgestufter Güte herstellen.

Wir verwendeten die Gemische Toluol-Methanol und Methyläthylketon-Methanol.

Die untersuchten Polystyrole waren die erste, dritte und fünfte Fraktion eines durch thermische Polymerisation bei 100° C während 44 Stunden erzeugten Produktes, das durch fraktionierte Fällung mit Methanol aus Methyläthylketonlösung in fünf etwa gleich schwere Fraktionen zerlegt wurde. Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt: Ausgehend von 6 Stammlösungen (1., 3., 5. Fraktion in Toluol bzw. Methyläthylketon), deren Zusammensetzung durch Einwaage von Polystyrol und Lösungsmittel gegeben war, wurden die verschiedenen Konzentrationen an Polymeren und der Gehalt an Fällungsmittel durch Zugabe entsprechender Volumina Lösungs- bzw. Fällungsmittel zur Stammlösung hergestellt. Die bei der Vermischung von Methanol mit Toluol bzw. Methyläthylketon auftretende Volumänderung ist ohne weiteres vernachlässigbar.

Die Viskositätsmessungen wurden in einem *Ostwald*-Viskosimeter bei 20° C durchgeführt. Das Durchflußvolumen war 1 ccm; die Durchflußdauer für reines Toluol 205,75 sec, für reines Methyläthylketon 150,86 sec. Gemessen wurde bei drei Konzentrationen des Polymeren (2, 1, 0,5 g/l) und daraus die Grundviskosität durch Extrapolation gewonnen.

Um zu sehen, ob für eine solche Extrapolation eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit besteht, haben wir die sehr genauen Messungen von *Daneš*⁴ an drei Polystyrolfraktionen in Benzol ausgewertet. Es ergibt sich, daß von den vier Extrapolationsmöglichkeiten (η_{sp}/c oder $\ln \eta_{rel}/c$ gegen c oder η_{sp}) hier die Extrapolation von η_{sp}/c gegen η_{sp} die einwandfreieste ist, da diese Abhängigkeit über einen verhältnismäßig großen Bereich linear verläuft. Das führt zu der schon von *G. V. Schulz*⁵ aufgestellten Extrapolationsformel

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + C \cdot \eta_{sp})}, \quad (5)$$

⁴ V. Z. *Daneš*, Koll. Z. **68**, 110 (1934).

⁵ G. V. *Schulz*, G. *Sing*, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).

wobei allerdings die Konstante \bar{C} nach den Messungen von *Daneš* für die von ihm gemessenen Fraktionen die Werte 0,32, 0,30, 0,20 annimmt, während sie nach *Schulz* einheitlich 0,28 sein sollte. Wir haben daher für unsere Extrapolationen, die ja nicht nur Messungen an verschiedenen Fraktionen, sondern außerdem auch an verschiedenen Lösungsmitteln betreffen, keine einheitliche Konstante verwendet, sondern die gemessenen η_{sp}/c -Werte graphisch linear auf $\eta_{sp} = 0$ extrapoliert. In Tabelle 1 und 2 sind unsere Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. Viskositätsmessungen in Toluol-Methanol-Gemischen.

| Zusammensetzung des Lösungsmittels | | | | | | | | | Fällungszusam- mensetzung Molenbr. Meth. |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | Vol.-% Methanol | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 21 | 22 | |
| Molenbr. Methanol | 0 | 0,122 | 0,227 | 0,317 | 0,397 | 0,412 | 0,426 | 0,441 | |
| <i>Fraktion 1.</i> | | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l .. | 0,566 | 0,524 | 0,475 | 0,391 | 0,274 | 0,233 | — | — | 0,422 |
| η_{sp} bei 1 g/l .. | 0,261 | 0,259 | 0,227 | 0,196 | 0,136 | 0,111 | — | — | 0,425 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,121 | 0,120 | 0,105 | 0,097 | 0,070 | — | 0,044 | — | 0,430 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,240 | 0,233 | 0,209 | 0,184 | 0,137 | — | 0,088 | — | — |
| <i>Fraktion 3.</i> | | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l .. | 0,349 | 0,335 | 0,313 | 0,272 | 0,194 | — | 0,148 | — | 0,430 |
| η_{sp} bei 1 g/l .. | 0,166 | 0,160 | 0,144 | 0,126 | 0,097 | — | 0,068 | — | 0,432 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,079 | 0,077 | 0,075 | 0,061 | 0,050 | — | 0,034 | — | 0,436 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,158 | 0,152 | 0,140 | 0,123 | 0,098 | — | 0,070 | — | — |
| <i>Fraktion 5.</i> | | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l .. | 0,192 | 0,188 | 0,171 | 0,153 | 0,124 | — | — | 0,096 | 0,445 |
| η_{sp} bei 1 g/l .. | 0,092 | 0,090 | 0,080 | 0,075 | 0,062 | — | — | 0,045 | 0,447 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,043 | 0,042 | 0,041 | 0,036 | 0,033 | — | — | 0,022 | 0,450 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,089 | 0,087 | 0,080 | 0,073 | 0,062 | — | — | 0,045 | — |

Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle 1 und 2 entnehmen kann, wurde praktisch über den ganzen zur Verfügung stehenden Mischungsbereich gemessen.

Wir nehmen für die in Toluollösung gemessenen Grundviskositäten die *Staudinger*-Gleichung (2) als gültig an⁶ und untersuchen, ob sich die

⁶ Diese Annahme ist nach den in der Literatur vorliegenden Angaben für die von uns verwendeten Polystyrole (Fraktionen aus einem durch Polymerisation bei konstanter Temperatur erhaltenen Produkt) berechtigt; vgl. *H. Staudinger*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie 49, 7 (1943).

Tabelle 2. Viskositätsmessungen in Methyläthylketon-Methanol-Gemischen.

| Zusammensetzung des Lösungsmittels | | | | | | | | Fällungszusam- mensetzung Molenbruch Methanol |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | Vol.-% Methanol | 0 | 3 | 6 | 9 | 11 | 12 | |
| Molenbruch Methanol | 0 | 0,064 | 0,123 | 0,179 | 0,214 | 0,231 | 0,248 | |
| <i>Fraktion 1.</i> | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l | 0,269 | 0,240 | 0,201 | 0,171 | 0,142 | — | — | 0,223 |
| η_{sp} bei 1 g/l | 0,133 | 0,116 | 0,100 | 0,082 | 0,070 | — | — | 0,227 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,066 | 0,055 | 0,048 | 0,039 | 0,032 | — | — | 0,232 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,132 | 0,111 | 0,096 | 0,078 | 0,067 | — | — | — |
| <i>Fraktion 3.</i> | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l | 0,188 | 0,166 | 0,144 | 0,127 | — | 0,107 | — | 0,232 |
| η_{sp} bei 1 g/l | 0,093 | 0,082 | 0,070 | 0,063 | — | 0,054 | — | 0,236 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,046 | 0,041 | 0,036 | 0,031 | — | 0,028 | — | 0,243 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,093 | 0,082 | 0,071 | 0,062 | — | 0,054 | — | — |
| <i>Fraktion 5.</i> | | | | | | | | |
| η_{sp} bei 2 g/l | 0,118 | 0,102 | 0,092 | 0,085 | — | 0,075 | 0,071 | 0,256 |
| η_{sp} bei 1 g/l | 0,058 | 0,050 | 0,045 | 0,043 | — | 0,037 | 0,036 | 0,262 |
| η_{sp} bei 0,5 g/l | 0,028 | 0,026 | 0,022 | 0,020 | — | 0,021 | 0,020 | 0,268 |
| Grundvisk. $[\eta]$ | 0,057 | 0,051 | 0,045 | 0,041 | — | 0,038 | 0,036 | — |

Messungen in den anderen Systemen dann durch (3) darstellen lassen. Dazu logarithmieren wir (2) und (3) und substituieren $\log \bar{P}$ in (3) aus (2). Wir erhalten

$$\log [\eta]' = \alpha \log [\eta] + \log K' - \alpha \log K. \quad (6)$$

In Abb. 1 sind die $\log [\eta]'$ -Werte gegen $\log [\eta]$ aufgetragen.

Entsprechend (6) erhält man für die verschiedenen Systeme eine lineare Abhängigkeit; die aus der Neigung der Geraden für die verschiedenen Systeme berechneten α -Werte sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel wiedergegeben (Abb. 2).

In Übereinstimmung mit den *Kuhn*schen Anschauungen ist α in schlechten Lösungsmitteln kleiner als 1 und liegt für alle gemessenen Systeme auch in dem von *Kuhn* angegebenen Bereich. Außerdem ist aber auch eine *regelmäßige Abnahme des α -Wertes mit abnehmender Güte des Lösungsmittels* vorhanden.

Ein ganz wesentliches, über unsere erste Fragestellung hinausgehendes Ergebnis erhalten wir noch, wenn wir die experimentellen Geraden der Abb. 1 gegen kleinere $\log [\eta]$ -Werte verlängern: *Alle Geraden schneiden*

sich in einem Punkte, und zwar, wenn man, wie es hier gesehen ist, die Logarithmen der 100fachen Grundviskositäten aufträgt, im Nullpunkt. Das bedeutet aber, daß

$$100 K' = (100 K)^\alpha \quad (7)$$

und damit

$$[\eta] = \frac{1}{100} (100 K \bar{P})^\alpha \quad (8)$$

und

$$\bar{P} = \frac{1}{100 K} (100 [\eta])^{\frac{1}{\alpha}} \quad (9)$$

Wenn man den Wert für K kennt, ist man in der Lage, für jeden α -Wert die vollständige Viskositäts-Polymerisationsgrad-Funktion anzugeben. In Tabelle 7 sind für zwei K -Werte, die etwa die Grenzen der tatsächlich für hochmolekulare Polystyrole in Frage kommenden vorstellen, die für die verschiedenen α -Werte berechneten relativen K' -Werte zusammengestellt.

Abb. 3 gibt für die gleichen Grenzen die absoluten K' -Werte als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels.

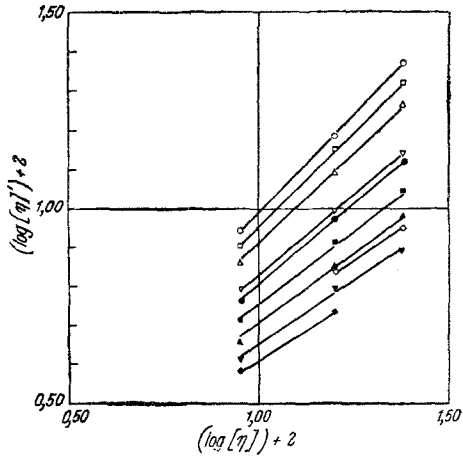


Abb. 1. Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Grundviskosität in den verschiedenen Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen von der in Toluol.

| | | |
|----------------------------|---|---|
| Toluol-Methanol: | | |
| Molenbruch Methanol | | ○ |
| " | " | □ |
| " | " | △ |
| " | " | ▽ |
| " | " | ◇ |
| Methyläthylketon-Methanol: | | |
| Molenbruch Methanol | | ● |
| " | " | ■ |
| " | " | ▲ |
| " | " | ▼ |
| " | " | ◆ |

Tabelle 7. Relative K' -Werte in Abhängigkeit von K und α .

| $K \setminus \alpha$ | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|----------------------|------|------|------|------|
| $0,5 \cdot 10^{-4}$ | 8,35 | 4,90 | 2,88 | 1,80 |
| $1,0 \cdot 10^{-4}$ | 6,32 | 3,98 | 2,52 | 1,59 |

III. Quellungsmessungen.

Wir haben nun weiter versucht, die Vorstellung von dem aufgequollenen Molekelknäuel, die eine zwanglose Deutung unserer Viskositätsmessungen erlaubt, durch direkte Quellungsmessungen zu überprüfen. Solche Quellungsmessungen lassen sich in Lösungsmitteln ausführen, wenn man Polymerisate verwendet, bei denen die Fadenmolekel durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Diese Vernetzung läßt sich bei Polystyrol bekanntlich durch Mischpolymerisation mit Divinylbenzol er-

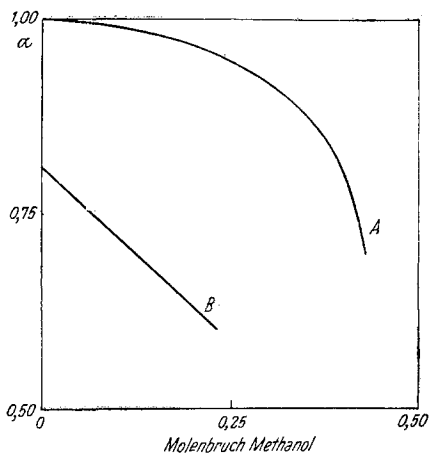


Abb. 2. Abhängigkeit des Exponenten α aus Gl. (3) von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische.

A . . . Toluol-Methanol

B . . . Methyläthylketon-Methanol

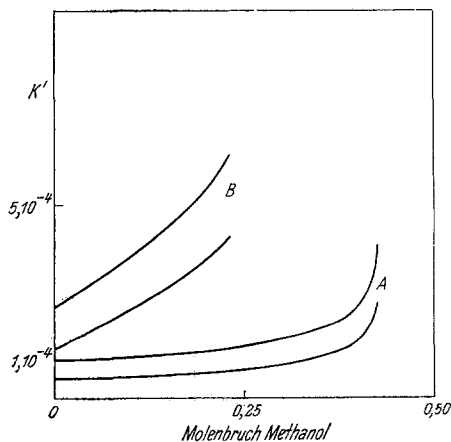


Abb. 3. Abhängigkeit der K' -Werte aus Gl. (3) von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische für die beiden K -Werte $0,5 \cdot 10^{-4}$ und $1,0 \cdot 10^{-4}$.

A . . . Toluol-Methanol

B . . . Methyläthylketon-Methanol

reichen.⁷ Es lassen sich auch andere Verbindungen mit zwei Doppelbindungen in der Molekel als Vernetzer verwenden,⁸ das p-Divinylbenzol ist aber für unseren Zweck besonders günstig, da sich die Vernetzungsstellen hier von den normalen Kettengliedern so wenig als nur überhaupt möglich chemisch unterscheiden.

Über die Quellungsmessungen wurde schon in einem anderen Zusammenhang kurz berichtet.⁹ Wir können uns hier also auf das in diesem Zusammenhang Wesentliche beschränken. Es wurden drei vernetzte Polystyrole verwendet, die unter gleichen Bedingungen (Polymerisation mit 0,5% Benzoylperoxyd bei 65° während 48 St.) mit verschiedenem Vernetzerzusatz (I mit 0,09, II mit 0,12, III mit 0,15% p-Divinylbenzol) erhalten und durch Extraktion mit Benzol von löslichen Anteilen befreit worden waren. Der Gehalt des Reaktionsgemisches an p-Divinylbenzol ist hier unmittelbar ein relatives Maß für den Vernetzungsgrad der Polymerisate.

Es wurden die Quellungsvolumina gemessen, d. i. das Volumen (in ccm), auf das 1 ccm des Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel aufquillt, und zwar wurden Benzol-Methanol- und Methyläthylketon-Methanol-Gemische als Lösungsmittel verwendet. Die in Abb. 4 wiedergegebenen Ergebnisse lassen deutlich zwei verschiedene Quellungsbereiche erkennen.

⁷ H. Staudinger, W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1164 (1935).

⁸ Vgl. R. G. W. Norrish, E. F. Brookman, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **163**, 205 (1937).

⁹ J. W. Breitenbach, H. P. Fränk, Mh. Chem. **76**, 282 (1946).

In dem einen Bereich, mit erheblichen Gehalten an Methanol, ist das Quellungsvolumen für die untersuchten verschieden stark vernetzten Polystyrole vom Vernetzungsgrad unabhängig, im anderen Bereich steigt das Quellungsvolumen mit abnehmendem Vernetzungsgrad sehr stark an. Die physikalische Bedeutung dieses Befundes wird noch klarer, wenn man die in Abb. 5 wiedergegebene Quellung der unvernetzten Polymerisate betrachtet, die natürlich nur in genügend methanolreichen Gemischen meßbar ist, welche das Polystyrol noch nicht lösen.

Die Kurven wurden aus Quellungsmessungen an Proben der Fraktion I und 5 erhalten. Eine Abhängigkeit des Quellungsvolumens vom Polymerisationsgrad ist nicht festzustellen; man kann daher das Quellungsverhalten von Polystyrol unabhängig vom Polymerisationsgrad durch eine Kurve wiedergeben.

Die Quellungsvolumina stimmen mit denen der vernetzten Produkte überein, die Zusammensetzung der Flüssigkeit, bei der bei den vernetzten Polymerisaten das Quellungsvolumen vom Vernetzungsgrad abhängig wird, ist die gleiche wie die, bei der die unvernetzten in Lösung gehen (vgl. die in Tabelle 1 und 2 angegebenen

Fällungszusammensetzungen). Dieses Verhalten entspricht völlig dem eines aus verknäuelten und verfilzten Fadenmolekeln aufgebauten Polymeren, wie wir es zu Beginn diskutiert haben. In einer Flüssigkeit, in der das unvernetzte Polymere

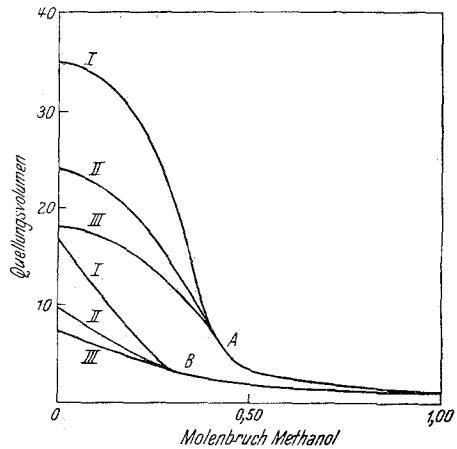


Abb. 4. Quellungsvolumen verschieden stark vernetzter Polystyrole in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische.

- A... Benzol-Methanol
 B... Methyläthylketon-Methanol
 I... 0,09% p-Divinylbenzol
 II... 0,12% p-Divinylbenzol
 III... 0,15% p-Divinylbenzol

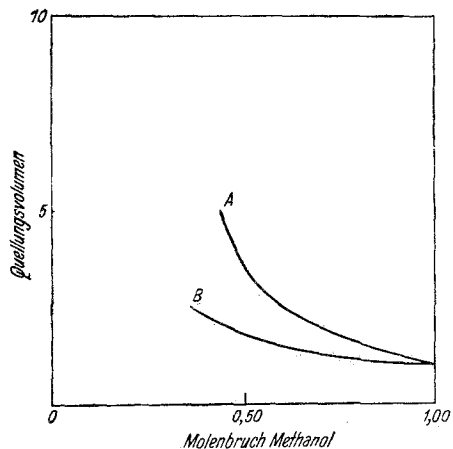


Abb. 5. Quellungsvolumen von unvernetztem Polystyrol in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungsmittel - Fällungsmittel - Gemische.

- A... Benzol-Methanol
 B... Methyläthylketon-Methanol

in Lösung zu gehen beginnt, werden eben bei einem vernetzten bei der Quellung die Vernetzungsstellen in Anspruch genommen und ihre Zahl hat daher Einfluß auf das Ausmaß der Quellung. Die Grenze des Quellungsvermögens wird dann gegeben sein, wenn die Ketten die bei der gegebenen Vernetzung größtmögliche Entknäuelung erreicht haben.

IV. Vergleich.

Während sich also in dem ersten Quellungsbereich vernetzte und un-

vernetzte Polymere gleich verhalten, wird man erwarten, daß im zweiten Bereich eine enge Beziehung zwischen dem Quellungsvolumen der unlöslichen vernetzten und der Grundviskosität der löslichen unvernetzten Polystyrole besteht. Man kann zwar aus den Quellungsmessungen an den vernetzten Polymeren nicht auf das Quellungsvolumen der Molekelknäuel in der Lösung schließen, man wird aber bei Zutreffen der hier entwickelten Anschauungen erwarten, daß in zwei Lösungsmitteln, in denen ein vernetztes Polystyrol das gleiche Quellungsvolumen hat, ein unvernetztes die gleiche Grundviskosität besitzt. Da nach unseren Versuchen die Änderung der Grundviskosität in verschiedenen Lösungsmitteln durch eine Änderung des

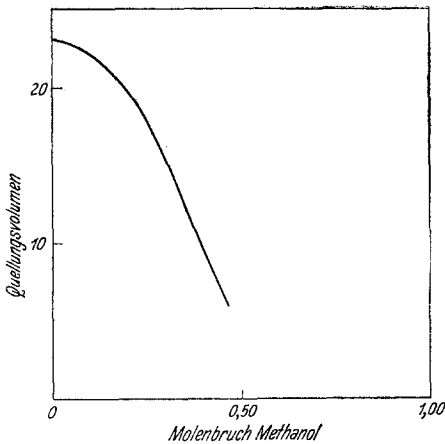


Abb. 6. Quellungsvolumen des mit 0,12% p-Divinylbenzol vernetzten Polystyrols in Toluol-Methanol-Gemischen.

α -Wertes bedingt ist, bedeutet das schließlich, daß Lösungsmittel mit gleichem Quellungsvolumen gleiche α -Werte haben müssen.

Um einen solchen Vergleich durchführen zu können, haben wir an dem vernetzten Polystyrol II Quellungsmessungen auch in toluolreichen Toluol-Methanol-Gemischen, die also für unvernetzte Polystyrole Lösungsmittel darstellen, ausgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Wir führen den Vergleich für reines Methyläthylketon und das entsprechende Toluol-Methanol-Gemisch und für das Toluol-Methanol-Gemisch mit dem höchsten Methanolgehalt, in dem Viskositätsmessungen ausgeführt wurden, und das entsprechende Methyläthylketon-Methanol-Gemisch in Tabelle 8 durch.

Zur größeren Anschaulichkeit sind in Tabelle 8 auch die experimentellen Werte der Grundviskositäten der drei Polystyrolfraktionen in den verschiedenen Systemen angegeben.

Die Übereinstimmung im Gang der α -Werte einerseits, der Quellungs-

Tabelle 8. Vergleichende Viskositäts- und Quellungsmessungen.

| System | Molenbruch Lösungs- mittel | α | Grundviskosität der Fraktionen | | | Quellungs- volumen |
|-------------------|----------------------------------|-------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------------|
| | | | 1 | 3 | 5 | |
| Methyläthylketon- | 1,00 | 0,81 | 0,132 | 0,093 | 0,057 | 9,5 |
| Methanol | 0,88 | 0,70 | 0,096 | 0,072 | 0,047 | 7,0 |
| Toluol-Methanol | 0,60 | 0,81 | 0,130 | 0,091 | 0,058 | 9,2 |
| | 0,57 | 0,70 | 0,088 | 0,070 | 0,050 | 7,3 |

volumina anderseits ist wohl genügend, um eine weitere wertvolle Stütze für die hier entwickelten Vorstellungen über den Zustand der Polystyrolmolekel in Lösung zu bilden.

Im Sinne des hier festgestellten Zusammenhanges zwischen Viskositäts- und Quellungsverhalten wäre für Flüssigkeiten, in denen das Quellungs-volumen der gelösten Polymeren unabhängig von der Kettenlänge ist und welche daher nach unseren Ergebnissen zur Kategorie der sehr „schlechten“ Lösungsmittel gehören müßten, auch Unabhängigkeit der Grundviskosität von der Kettenlänge, also in (8) $\alpha = 0$ zu erwarten. Dies würde also einen stetigen Übergang zu dem Falle des *Einsteinschen* Viskositätsgesetzes¹⁰ bedeuten. Die Realisierungsmöglichkeit dieses Grenzfalles scheint allerdings nach den an Polystyrol erhaltenen Ergebnissen sehr gering zu sein; offenbar ist es aber nicht von vornherein ausgeschlossen, daß in anderen Systemen eine stärkere Annäherung des α an den Grenzwert 0 auftritt, als sie hier beobachtet wurde.

Eine Klärung dieser Frage werden wir durch weitere experimentelle Untersuchungen versuchen.

¹⁰ Eine Extrapolation von Gl. (8) auf $\alpha = 0$ würde rein formal liefern

$$[\eta] = 0,01,$$

während für Kugelsuspensionen nach Einstein

$$[\eta] = 0,0025$$

glit. Eine zahlenmäßige Übereinstimmung wäre durch die Annahme eines entsprechenden Quellungs-volumens zu erreichen.