

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen.¹⁾ (Vorläufige Mitteilung.)

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

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Okt. 1948.)

Unsere Viskositätsmessungen² an Polystyrolfraktionen in Toluol, Methyläthylketon und deren Gemischen mit Methanol haben wir die Gültigkeit der *Staudinger*-Gleichung

$$[\eta]_{\text{Tol}} = K \cdot \bar{P} \quad (1)$$

in reinem Toluol zugrunde gelegt. Wir hielten uns dazu besonders durch die von *G. V. Schulz* und *E. Husemann*³ veröffentlichten Messungen berechtigt, die für Polymerisate, die völlig den von uns verwendeten entsprachen (Fraktionen eines durch thermische Polymerisation bei 100° C erhaltenen Produkts), die zahlenmäßige Beziehung fanden

$$[\eta]_{\text{Tol}} = 0,53 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{P}. \quad (2)$$

Osmotische Messungen, die wir im Rahmen von thermodynamischen Untersuchungen ausführten,⁴ ließen uns aber die Gültigkeit dieser Beziehung als zweifelhaft erscheinen. Wir haben daher osmotische Drucke von Fraktionen des 100°-Polymerisates bei 20,0° C in Methyläthylketon gemessen. In diesem Lösungsmittel ist die lineare Extrapolation der π/c -Werte auf die Konzentration $c = 0$, die zur Molekulargewichtsbestimmung notwendig ist, mit verhältnismäßig geringer Unsicherheit möglich. Die Neigung der π/c -Geraden entspricht in allen vier Fällen dem in unserer thermodynamischen Arbeit⁴ für das System Polystyrol-Methyläthylketon angegebenen Wert, so daß wir uns hier auf die Angabe der $\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$ -Werte beschränken. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse wieder.

($\pi \dots \text{Atm}$; $c \dots \text{g/lit}$).

Tabelle 1.

$\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c \cdot 10^3$	\bar{P}	$[\eta]$ in Toluol 20,0° C
0,130	1780	0,0845
0,077	3000	0,1135
0,040	5800	0,1705
0,022	10500	0,219

¹ Zugleich ein Nachtrag zu unserer unter 2 zitierten Arbeit.

² Mh. Chem. 77, 206 (1947).

³ Z. physik. Chem., Abt. B 36, 184 (1937).

⁴ Mh. Chem., im Druck.

Aus diesen Zahlen erhalten wir für die Abhängigkeit der Grundviskosität $[\eta]_{\text{Tol}}$ vom mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}

$$[\eta]_{\text{Tol}} = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{P}^{0,57}. \quad (3)$$

Wir weisen darauf hin, daß dieser Gleichung keineswegs eine universelle Gültigkeit für Polystyrolösungen in Toluol zukommt, sondern daß sowohl die Werte des Exponenten als auch die des Faktors in charakteristischer Weise von den Polymerisationsbedingungen abhängen, wie bisher noch unveröffentlichte Versuche in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Alfrey*, *Bartovics* und *Mark*⁵ ergaben.

Es hat also die *Staudinger*-Gleichung auch für die Grundviskosität in Toluollösungen keine Gültigkeit und die von *Schulz* und *Husemann* mitgeteilten Zahlen treffen für unsere Polymerisate nicht zu. Daher haben sämtliche in unserer ersten Arbeit angegebenen Zahlen für den Exponenten α nur die Bedeutung von relativen Werten, nämlich als das Verhältnis des α des betreffenden Systems zu dem α in Toluol.

In Tabelle 2 stellen wir die für die untersuchten Systeme gültigen α - und K' -Werte aus der Gleichung $[\eta] = K' \cdot \bar{P}^\alpha$ zusammen.

Tabelle 2. System Toluol-Methanol.

vol % Methanol	Molenbruch Methanol	α	$K' \cdot 10^3$
0	0	0,57	1,15
5	0,122	0,56	1,19
10	0,227	0,55	1,26
15	0,317	0,52	1,40
20	0,397	0,47	1,68
22	0,426	0,40	2,22
System Methyläthylketon-Methanol			
0	0	0,47	1,68
3	0,064	0,43	1,96
6	0,123	0,40	2,20
9	0,179	0,37	2,48
12	0,231	0,34	2,72

Wenn man die Anschauungen *W. Kuhns* hier als zutreffend ansieht, liegen die Polystyrolmolekel in allen Systemen als „undurchspülte Knäuel“ vor. Allerdings liegen die α -Werte in den methanolreichen Systemen deutlich unterhalb der von *Kuhn* angegebenen Grenze.

Versuche zur Ermittlung der Grundviskositäts-Polymerisationsgradfunktion auch für Polystyrole, die unter anderen Polymerisationsbedingungen gewonnen wurden, sind im Gange. Wir werden über die Ergebnisse zur gegebenen Zeit berichten.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **65**, 2319 (1943).