

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen und die Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung.

Von

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

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Von den experimentell zugänglichen Größen, die mit dem mittleren Molgewicht eines Polystyrols in Beziehung gebracht werden können, ist zweifellos der Grenzwert des Quotienten aus spezifischer Viskosität und Konzentration für die Konzentration Null, die sogenannte Grundviskosität $[\eta]$, die am einfachsten und genauesten bestimmbare.

Die Form dieser Beziehung ist allerdings trotz der großen Arbeit, die von verschiedenen Seiten an ihre Ermittlung gesetzt wurde^{1, 2, 3}, nicht sicher festgelegt. Es scheint festzustehen, daß sie von den Entstehungsbedingungen des betreffenden Polymerisats, insbesondere von der Polymerisationstemperatur abhängt².

Wir haben eine systematische Untersuchung aus zwei Gründen durchgeführt; aus einem theoretischen, da man ja aus der Form der Beziehung Schlüsse auf die Gestalt der Hochpolymeren in Lösung ziehen kann, und aus einem praktischen Grund, um nämlich eine rationelle Auswertung kinetischer Messungen zu ermöglichen, bei denen die Polymerisate meist nur durch Viskositätsmessungen charakterisiert werden.

Die Bestimmung des Molgewichtes der Polymerisate geschah durch osmotische Messungen. Wie sich zeigen wird, ist es die Extrapolation des reduzierten osmotischen Druckes π/c auf die Konzentration Null,

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

² T. Alfrey, A. Bartovics und H. Mark, J. Amer. chem. Soc. 65, 2319 (1943).

³ A. I. Goldberg, W. P. Hohenstein und H. Mark, J. Polymer Sci. 2, 503 (1947).

die unerwartete Schwierigkeiten verursacht und die auch wahrscheinlich für einen großen Teil der in der Literatur vorhandenen Unstimmigkeiten verantwortlich ist.

1. Experimenteller Teil.

A. Polymerisation.

Das verwendete Styrol wurde unter vermindertem Druck unter Stickstoff fraktioniert. Vier Proben dieses Styrols wurden im Hochvakuum nach sorgfältiger Entgasung eingeschmolzen und thermisch bei 20, 60, 100, 140 °C derart polymerisiert, daß der Umsatz nirgends 20% überschritt.

PS	Polymerisations- temperatur °C	Polymerisations- dauer, Stdn.	Umsatz %	Menge in g
1	140	0,5	19,0	8,4
2	100	7,0	17,5	8,0
3	60	158	14,0	6,5
4	20	1460	3,25	4,3

Der Umsatz wurde durch Eindampfen unter vermindertem Druck bestimmt.

B. Fraktionierung.

Das getrocknete Polystyrol (PS) wurde jeweils in Methyläthylketon (MÄK) gelöst (Konzentration ungefähr 20 g/l); etwa ein Zehntel der Lösung wurde quantitativ gefällt, der restliche Teil wurde bei 20,0 °C durch schrittweise Zugabe von Äthanol in Fraktionen zerlegt. Die zu diesem Zwecke verwendeten Fraktioniergefäße (Abb. 1) ermöglichten es, die Menge der jeweils gefällten Fraktion nach dem Absetzen der Gelphase zumindest abzuschätzen; dadurch war es möglich, alle Fraktionen annähernd gleich schwer zu machen. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Gefäße ist der, daß es infolge der relativ kleinen Grenzfläche zwischen den beiden Phasen möglich ist, die Lösung durch Abpipettieren fast quantitativ von der Gelphase zu trennen. Das PS in der Gelphase wurde hierauf durch einen großen Überschuß Äthanol entquollen, die noch enthaltene Flüssigkeit weitgehend ausgepreßt, das PS in schmale Streifen geschnitten und im Vakuum bei ungefähr 60 °C getrocknet.

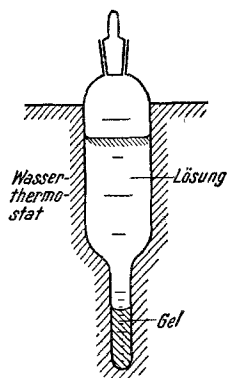


Abb. 1.

PS 1:	Unterteilung in 11 Fraktionen,	1_1 bis 1_{11} ,
PS 2:	„ „ 11 „	2_1 „ 2_{11} ,
PS 3:	„ „ 9 „	3_1 „ 3_9 ,
PS 4:	„ „ 7 „	4_1 „ 4_7 .

C. Viskositätsmessungen.

Es wurden Lösungen der getrockneten Fraktionen und Polymerisate in Toluol angesetzt. Die Konzentrationen variierten zwischen 0,3 bis 2,0 g/l und waren so gehalten, daß $\eta_{sp} \leq 0,3$.

Die Messungen wurden in einem *Ostwald*-Schliffviskosimeter bei 20,00° C ($\pm 0,03^\circ$) ausgeführt. Durchflußzeit des Toluols: 183,56 Sek.

Die Grundviskosität $[\eta]$ wurde aus den gemessenen η_{sp} -Werten nach der Extrapolationsformel von *Schulz* und *Sing*⁴ berechnet:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + 0,28 \eta_{sp})}$$

Die Konzentration c wird in g/l angegeben.

D. Osmotische Messungen.

Der osmotische Druck π wurde prinzipiell in der gleichen Weise wie in unseren früheren Arbeiten gemessen⁵. Es erwies sich als vorteilhaft, relativ kleine Osmometer zu verwenden (Zellvolumen ungefähr 1 ccm). Als Dichtungsmittel für den Kapillarschliff wurde *Leybold*-Apiezonfett R verwendet, das sich gegen MÄK und MÄK-Aceton-Gemische als günstig erwies. Als semipermeable Membranen verwendeten wir Ultracellafilter fein der Membranfiltergesellschaft Göttingen, die in der üblichen Weise für das verwendete Lösungsmittelsystem umgequollen wurden. Die Messungen erfolgten nach einer halbdynamischen Methode in der Weise, daß das osmotische Gleichgewicht von beiden Seiten angenähert und eingegrenzt wurde. Diese Methode erlaubt bei Verwendung von relativ durchlässigen Membranen eine rasche Bestimmung des Gleichgewichtes, in günstigen Fällen etwa 2 bis 3 Stdn. Versuchsdauer.

Die Messungen wurden bei Konzentrationen zwischen 3 und 22 g/l bei 20,00° C ($\pm 0,03^\circ$) ausgeführt. Der Molgewichtsberechnung muß der Grenzwert $\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$ zugrunde gelegt werden und die Extrapolation ist natürlich

um so einwandfreier möglich, je geringer die Konzentrationsabhängigkeit von π/c ist. Von den zugänglichen, osmotisch verwendbaren Lösungsmitteln entspricht MÄK dieser Bedingung am besten⁶ und wurde daher durchwegs verwendet. Allerdings ist auch hier der Anstieg von π/c mit der Konzentration noch sehr deutlich und daher wurden, wie schon von *Dobry*⁷ und *Gee*⁸ angegeben wurde, Messungen auch in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen ausgeführt, deren Zusammensetzung so gewählt wurde, daß der π/c -Wert möglichst konzentrationsunabhängig war.

Versuche in Toluol-Äthanol-Gemischen scheiderten bemerkenswertere vollständig. Wir vermuten, daß der Grund dafür in der selektiven Absorption von Äthanol durch die Membranen zu suchen ist. Wir haben daher zwei Flüssigkeiten verwendet, die sich in ihrem Lösungsvermögen weniger extrem unterscheiden, nämlich MÄK und Aceton. Das hat außerdem den Vorteil, daß in den verwendeten Gemischen das Mengenverhältnis der beiden Komponenten günstiger ist und z. B. die Gefahr einer merklichen Verschiebung des Mischungsverhältnisses durch etwaige Verdunstungsverluste im Außengefäß viel geringer ist. Tatsächlich konnte in diesem System anstandslos gemessen werden. Die Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung wurde

⁴ *G. V. Schulz* und *G. Sing*, *J. prakt. Chem.* **161**, 161 (1943).

⁵ *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, *Mh. Chem.* **79**, 531 (1948).

⁶ Ein Lösungsmittel, das in seinem Verhalten mit MÄK fast quantitativ übereinstimmt, ist Äthylacetat.

⁷ *A. Dobry* und *Ouang Chou-Huin*, *J. Chim. physique* **36**, 296 (1939).

⁸ *G. Gee*, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 463 (1944); *Advances in Coll. Sci.* **II**, 145.

mittels Brechungszahl laufend kontrolliert und innerhalb $\pm 0,5\%$ konstant gehalten. Irgendwelche Schwierigkeiten, die man theoretisch aus der Verteilung der beiden Flüssigkeiten zwischen den beiden durch die Membrane getrennten Phasen erwarten könnte, traten, wie schon G \ddot{u} e bemerkt⁸, nicht ein.

2. Ergebnisse.

A. Viskosität.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen wurden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Grundviskosität von PS 1, 2, 3, 4 und den aus diesen gewonnenen Fraktionen in Toluollösung.

PS	$[\eta]$ $1 \cdot g^{-1}$	$-\lg [\eta]$	PS	$[\eta]$ $1 \cdot g^{-1}$	$-\lg [\eta]$	PS	$[\eta]$ $1 \cdot g^{-1}$	$-\lg [\eta]$	PS	$[\eta]$ $1 \cdot g^{-1}$	$-\lg [\eta]$
1	0,091	1,041	2	0,147	0,833	3	0,319	0,496	4	0,651	0,186
1 ₁	0,119	0,926	2 ₁	0,244	0,613	3 ₁	0,463	0,334	4 ₁	0,862	0,064
1 ₃	0,112	0,951	2 ₂	0,228	0,642	3 ₂	0,365	0,438	4 ₄	0,698	0,156
1 ₅	0,100	1,000	2 ₆	0,165	0,782	3 ₆	0,291	0,536	4 ₅	0,543	0,265
1 ₇	0,080	1,097	2 ₇	0,142	0,848	3 ₇	0,232	0,634	4 ₇	0,222	0,654
1 ₈	0,072	1,143	2 ₉	0,106	0,975	3 ₈	0,175	0,757			
1 ₁₀	0,045	1,347	2 ₁₀	0,078	1,108	3 ₉	0,078	1,108			
1 ₁₁	0,027	1,569	2 ₁₁	0,042	1,377						

B. Osmotische Messungen.

α) In MÄK.

In dem untersuchten Konzentrationsbereich ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommene Linearität der Abhängigkeit von π/c von c , sowie eine konstante Neigung (Abb. 2, 3, 4, 5). Es wurde zunächst linear auf $c = 0$ extrapoliert. Die derart gewonnenen Grenzwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Grenzwerte von PS 1, 2, 3, 4 und von aus diesen gewonnenen Fraktionen in MÄK-Lösung (lineare Extrapolation).

PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot 1 \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot 1 \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot 1 \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot 1 \cdot g^{-1}$)
1	0,1605	2	0,099	3	0,029	4	0,0075
1 ₁	0,074	2 ₂	0,0255	3 ₁	— 0,0035	4 ₁	— 0,0075
1 ₃	0,082	2 ₆	0,050	3 ₂	0,0055	4 ₄	— 0,0025
1 ₅	0,0845	2 ₇	0,0525	3 ₆	0,0165	4 ₅	0,0045
1 ₈	0,122	2 ₉	0,083	3 ₇	0,024		
1 ₁₀	0,2135	2 ₁₀	0,123	3 ₈	0,038		

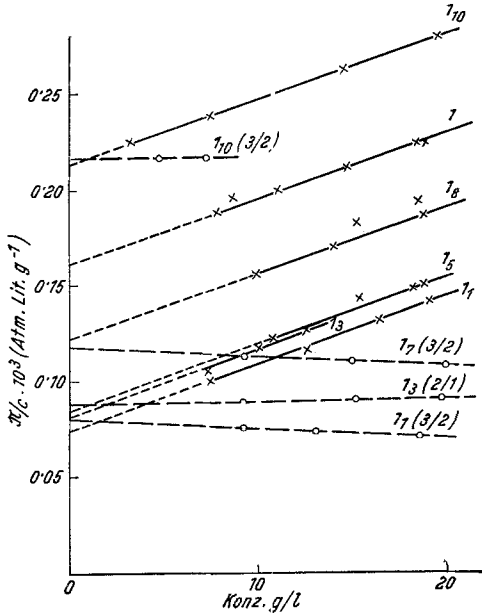


Abb. 2. π/c in Abhängigkeit von c . PS 1 und Fraktionen.
 ×—× Messungen in MÄK
 ○—○ Messungen in MÄK-Aceton (Volumenverhältnis 3/2 bzw. 2/1 bzw. 7/3).
 Die gleiche Bezeichnung gilt für Abb. 3, 4, 5.

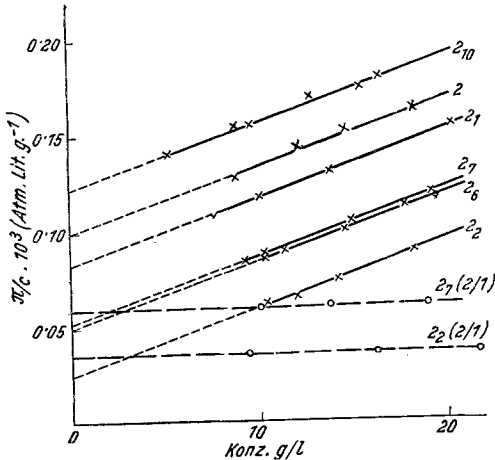


Abb. 3. π/c in Abhängigkeit von c . PS 2 und Fraktionen.

Wie sich aus den in Tabelle 2 aufscheinenden negativen Grenzwerten ergibt, ist eine lineare Extrapolation von π/c gegen $c = 0$ nicht zulässig.

Während wir schon früher festgestellt haben, daß z. B. in Benzol oder Toluol eine lineare Extrapolation nicht möglich ist, haben wir in MÄK eine solche selbst noch in unserer vorläufigen Mitteilung über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt^{5, 9}. Das ist aber zweifellos unrichtig.

Man könnte natürlich versuchen, in MÄK bei noch kleineren Konzentrationen zu messen. Die Genauigkeit der Steighöhenmethode reicht aber nicht aus, um eine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse zu erreichen. Die Verwendung der osmotischen Waage von Jullander¹⁰ erschien hier wohl aussichtsreich, doch sind unseres Wissens derartige Messungen noch nicht versucht worden.

β) In MÄK-Aceton-Gemischen.

Konzentrationsunabhängige π/c -Werte oder sogar solche, die mit steigender Konzentration schwach abnehmen, können, wie schon erwähnt, in Lösungsmittel-

⁹ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 79, 444 (1948).

¹⁰ I. Jullander, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 21, 1 (1945).

Fällungsmittel-Gemischen erhalten werden. Diese Methode wurde in Einzelfällen bereits von *Dobry*⁷ und *Gee*⁸ angewendet, systematische

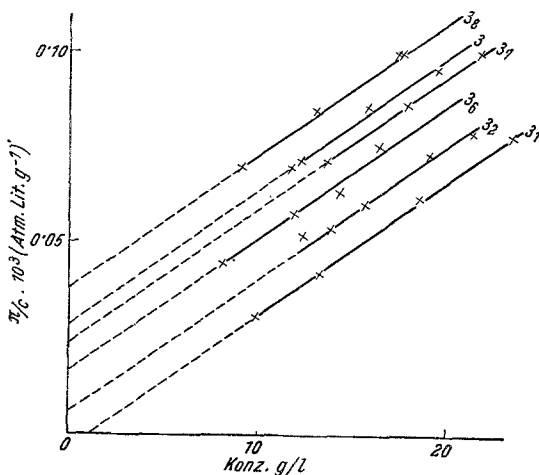


Abb. 4. π/c in Abhängigkeit von c . PS 3 und Fraktionen.

Messungen lagen allerdings bis jetzt nicht vor. Selbstverständlich sind auch unter diesen Bedingungen die Messungen an sehr hochmolekularen Produkten nicht sehr genau, aber man erhält den Grenzwert immerhin mit etwa der gleichen Genauigkeit wie die Meßwerte selbst, während sich früher aus der osmotischen Methode oft größenordnungsmäßige Fehler ergaben.

Wir haben 7 Fraktionen, die den ganzen von uns untersuchten Molekulargewichtsbereich repräsentieren, in MÄK und im MÄK-Aceton-Gemisch gemessen (Tabelle 3; Abb. 2, 3, 4, 5).

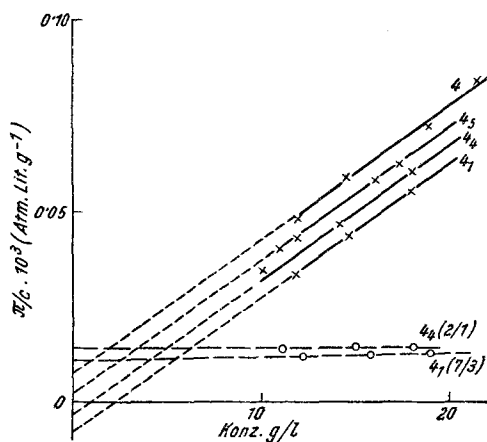


Abb. 5. π/c in Abhängigkeit von c . PS 4 und Fraktionen.

Als $\Delta_{\text{lim}} \pi/c$ wird der Unterschied zwischen in MÄK-Aceton-Gemisch erhaltenen Grenzwerten, die sich nicht oder nur sehr wenig von den Meßwerten unterscheiden, und den linear extrapolierten Grenzwerten in MÄK bezeichnet.

Trägt man $\Delta_{\text{lim}} \pi/c$ gegen \bar{M} auf (Abb. 6), so kann man für jedes Molgewicht den entsprechenden Δ_{lim} -Wert interpolieren und findet

Tabelle 3. Grenzwerte für π/c in MÄK und in MÄK-Aceton-Gemischen.

PS	1 ₁₀	1 ₇	1 ₃	1 ₁	2 ₇	2 ₂	4 ₄	4 ₁
$\lim \pi/c \cdot 10^3$ MÄK, linear extrapoliert ..	0,2135	—	0,082	0,074	0,0525	0,0255	-0,0025	-0,0075
$\lim \pi/c \cdot 10^3$ MÄK-Aceton, horizontal extrapoliert ..	0,217	0,117	0,0875	0,080	0,060	0,0355	0,015	0,011
Volumverhält- nis MÄK/Ace- ton.....	3/2	3/2	2/1	3/2	2/1	2/1	2/1	7/3
$\bar{M} \cdot 10^5$ hori- zontal extra- poliert.....	1,11	2,05	2,75	3,00	4,00	6,75	16,0	21,8
$\Delta \lim \pi/c \cdot 10^5$	0,35	—	0,55	0,6	0,75	1,0	1,75	1,85

auf diese Weise für sämtliche in MÄK gemessene Fraktionen und Polymerisate exakte Molgewichte (Tabelle 4).

Die Tatsache, daß die Abweichung der π/c -Funktion in MÄK von der Linearität mit zunehmendem Molgewicht sowohl relativ als auch

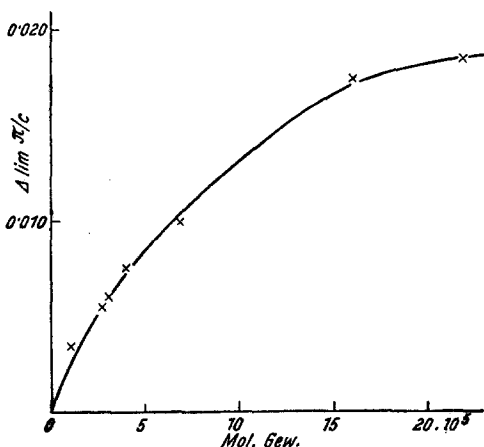


Abb. 6. $\Delta \lim \pi/c$ in Abhängigkeit vom mittleren Molgewicht.

absolut stark anwächst, das heißt, daß offenbar der Konzentrationsbereich, in dem π/c eine nicht-lineare Funktion von c ist, sich zu höheren Konzentrationen erweitert, werden wir in einer späteren Arbeit versuchen, im Sinne der Theorie hochverdünnter hochpolymerer Lösungen¹¹ theoretisch auszuwerten.

Praktisch wichtig ist jedenfalls, daß bei $\bar{M} \geq 200000$ die lineare Extrapolation einen unzulässig großen Fehler zur Folge hat,

während unterhalb des angegebenen Molgewichtes der Fehler für nicht allzu genaue Bestimmungen sich in erträglichen Grenzen hält. Wesentlich extremer sind die diesbezüglichen Verhältnisse in Toluol oder Benzol⁵.

¹¹ P. J. Flory, J. chem. Physics 13, 453 (1945).

Tabelle 4. Osmotisch ermittelte mittlere Molgewichte von PS 1, 2, 3, 4 und von aus diesen gewonnenen Fraktionen.

PS	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \bar{M}$	PS	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \bar{M}$	PS	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \bar{M}$	PS	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \bar{M}$
1	146	5,164	2	240	5,380	3	649	5,812	4	1120	6,049
1 ₁	300 ¹²	5,477	2 ₂	675 ¹²	5,829	3 ₁	1650	6,218	4 ₁	2180 ¹²	6,330
1 ₃	275 ¹²	5,439	2 ₆	418	5,621	3 ₂	1200	6,079	4 ₄	1600 ¹²	6,204
1 ₅	265	5,423	2 ₇	400 ¹²	5,602	3 ₆	850	5,929	4 ₅	1230 ¹²	6,090
1 ₇	205 ¹²	5,312	2 ₉	271	5,433	3 ₇	696	5,843			
1 ₈	190	5,279	2 ₁₀	188	5,274	3 ₈	516	5,713			
1 ₁₀	111 ¹²	5,045									

3. Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung.

Die gemessenen $[\eta]$ - und \bar{M} -Werte werden in dem üblichen doppelt-logarithmischen Diagramm aufgetragen (Abb. 7) entsprechend der Gleichung

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}^\alpha.$$

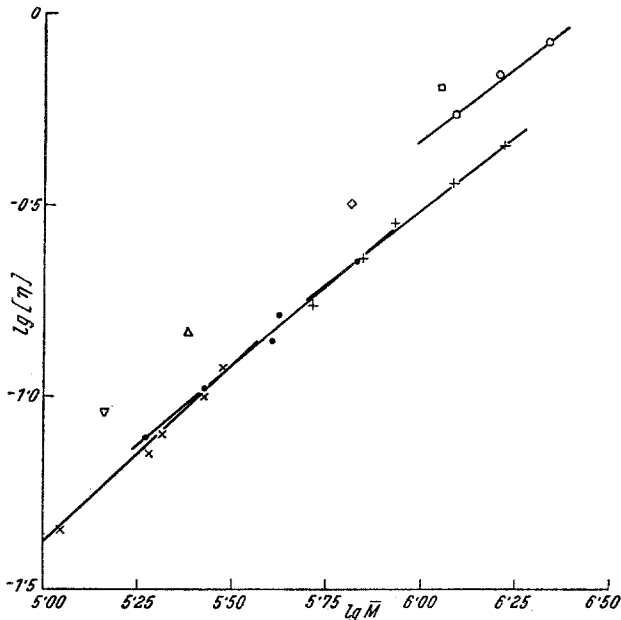


Abb. 7. $\lg [\eta] - \lg \bar{M}$ Diagramm für PS 1, 2, 3, 4 und für aus diesen gewonnene Fraktionen.
 ▽ PS 1 △ PS 2 ◇ PS 3 □ PS 4
 — x — 1₁-1₁₀ — • — 2₂-2₁₀ — + — 3₁-3₈ — ○ — 4₁-4₅

Es ergibt sich zunächst, daß sämtliche Punkte, die Polymerisaten entsprechen, eindeutig höher liegen als die entsprechenden Fraktionen.

¹² Die bezeichneten Werte sind experimentell in MÄK-Aceton gemessen, alle anderen sind mit Hilfe des aus Abb. 6 interpolierten $\Delta \lim$ -Wertes korrigiert.

Das ist zweifellos durch die größere Inhomogenität der Polymerisate bedingt¹³. Da unsere Polymerisate sämtliche unter kinetisch sauberen Reaktionsbedingungen entstanden sind, ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie eine analoge Verteilungsfunktion besitzen und daher in ihrer $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung übereinstimmen¹⁴. Nur PS 4 scheint etwas stärker abzuweichen. Allerdings ist der Unterschied, besonders in Anbetracht der bei diesem höchstmolekularen Polymerisat geringeren Genauigkeit der osmotischen Messungen, zu klein, um konkrete Schlüsse auf Abweichungen im Polymerisationsmechanismus, bzw. in der Verteilungsfunktion bei der tiefen Temperatur zu gestatten.

Die Fraktionen von PS 1, 2, 3 ergeben ein einigermaßen einheitliches Bild. Die Punkte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf Geraden, wobei die entsprechenden Gleichungen durch

$$\text{PS } 1_1 \text{ bis } 1_{10} \dots [\eta] = 9,3 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{M}^{0,93},$$

$$\text{PS } 2_2 \text{ ,, } 2_{10} \dots [\eta] = 2,9 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}^{0,84},$$

$$\text{PS } 3_1 \text{ ,, } 3_8 \dots [\eta] = 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}^{0,78}$$

dargestellt werden¹⁵.

¹³ Vgl. die analogen Verhältnisse bei Polyvinylacetat: *R. H. Wagner*, *J. Polymer Sci.* **2**, 21 (1947).

¹⁴ $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung für unfraktionierte PS-Polymerisate siehe *J. W. Breitenbach, A. Renner, H. P. Frank und E. Kindl*, *Mh. Chem.* **81**, 455 (1950).

¹⁵ Im Bereiche der PS 1-Fraktionen wurden außerdem noch folgende Versuche ausgeführt, die, um die Übersichtlichkeit von Abb. 7 nicht zu stören, nicht im Diagramm aufgetragen wurden: Es wurden zwei thermische Polymerisate bei 140° C hergestellt, das eine ein Anfangspolymerisat (analog wie PS 1), das andere ein Totalpolymerisat (praktisch 100%iger Umsatz). Beide wurden in Fraktionen zerlegt und osmotisch und viskosimetrisch gemessen. Ein meßbarer Unterschied zwischen dem Anfangs- und dem Totalpolymerisat trat nicht auf, beide fallen innerhalb der Meßgenauigkeit mit der doppeltlogarithmischen Geraden für PS 1-Fraktionen zusammen. Die entsprechenden Gleichungen sind

$$\text{Fraktionen des Anfangspolymerisats } [\eta] = 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}^{0,92},$$

$$\text{,, ,, Totalpolymerisats } [\eta] = 9,3 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{M}^{0,93}.$$

In der schon erwähnten vorläufigen Mitteilung⁹ haben wir bei linearer Extrapolation der π/c -Werte in MÄK für die $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung von Fraktionen eines thermischen 100° C-Polymerisats einen Exponenten von 0,57 erhalten. Durch Anwendung der in dieser Arbeit gefundenen Korrekturen erhöht sich dieser Wert auf 0,72, was immer noch deutlich von dem jetzt für fast analoge Fraktionen gefundenen Wert von 0,84 abweicht. Wir halten zwar die jetzt gefundenen Werte für wesentlich genauer, es ist aber andererseits sicher, daß auch bei der gegenwärtigen Meßgenauigkeit die Neigung der doppeltlogarithmischen Geraden immer noch mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet ist.

Jedenfalls sinkt der Exponent α auch in den extremsten MÄK-Methanol-Gemischen nicht unter 0,5, wenn man ein $\alpha = 0,84$ in Toluol zugrunde

Die Verhältnisse bei dem sehr hochmolekularen PS 4 und dessen Fraktionen sind offenbar nicht ohne weiteres mit PS 1, 2, 3 zu vergleichen. Eine mögliche Ursache hierfür wäre, daß die molekulare Uneinheitlichkeit von PS 4 infolge der niedrigen Polymerisationstemperatur und des extrem hohen Molgewichtes stärker wäre als in den anderen Fällen und dementsprechend auch die Uneinheitlichkeit der Fraktionen, von denen hier nur sieben getrennt wurden (begründet durch die relativ geringe Menge des entstandenen Polymerisats). Die Fraktionen sind hier wahrscheinlich auch deswegen weniger scharf, weil die Fraktionierung sehr hochmolekularer Produkte aus rein experimentellen Gründen wesentlich schwieriger ist als bei Polymerisaten mit niedererem Polymerisationsgrad.

Sowohl PS 4 als auch dessen Fraktionen liegen in Abb. 7 höher als die übrigen und die Differenz der $[\eta]$ -Werte vom Polymerisat und einer entsprechenden Fraktion mit gleichem \bar{M} ist geringer. Unglücklicherweise konnten gerade von diesen Fraktionen nur drei gemessen werden, noch dazu lauter relativ hochmolekulare, so daß die $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung hier wesentlich unsicherer ist als in den anderen Fällen. Selbstverständlich sind auch die nach der osmotischen Extrapolationsmethode gewonnenen \bar{M} -Werte im Bereich sehr hoher Molgewichte ungenauer als bei niedermolekularen Produkten. In Anbetracht dieser Verhältnisse sind wir der Ansicht, daß bei sorgfältigster Fraktionierung und Zerlegung in wesentlich mehr als 7 Fraktionen die Konstante K wahrscheinlich stark erniedrigt werden könnte und unter der Voraussetzung, daß die Fraktionen von PS 4 ähnlich einheitlich wären wie die von PS 1, 2, 3, die $\lg[\eta]$ - $\lg \bar{M}$ -Gerade einen sinngemäßen Anschluß an die Fraktionen von PS 3 finden könnte.

Aus den wenigen Meßpunkten der verwendeten Fraktionen ergibt sich vorläufig

$$\text{PS } 4_1 \text{ bis } 4_5 \dots [\eta] = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}^{0,76}.$$

Wir werden in nächster Zeit versuchen, den Einfluß der molekularen Uneinheitlichkeit auf die $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung systematisch zu untersuchen.

Es ergibt sich ferner aus Abb. 7, daß der Exponent α mit abnehmender Polymerisationstemperatur von 0,93 bis 0,76 abnimmt, während K sich im entgegengesetzten Sinn ändert. Dieser Befund steht in qualitativer Übereinstimmung mit *Alfrey*, *Bartovics* und *Mark*², allerdings ist es in unserem Fall sehr zum Unterschied von den genannten Autoren so, daß die $\lg[\eta]$ - $\lg \bar{M}$ -Geraden für verschiedene Polymerisationstemperaturen aneinander anschließen (mit Ausnahme von PS 4), so daß es ohne weiteres

legt. Die in der vorläufigen Mitteilung⁹ behauptete Diskrepanz mit der Theorie ist also nicht vorhanden.

möglich wäre, sämtliche Meßpunkte miteinander durch eine schwach gekrümmte Kurve zu verbinden, deren Tangente im Bereich der PS 1-Fractionen eine Neigung von 0,93 und im Bereich der PS 3-Fractionen eine solche von 0,78 hätte.

Die theoretische Deutung der erhaltenen $[\eta]-\bar{M}$ -Beziehung ist verschieden, je nachdem, ob man auf den kontinuierlichen Kurvenzug oder auf die lineare Abhängigkeit innerhalb einer Polymerisationstemperatur das Hauptgewicht legt. Da unsere Versuchsergebnisse keine eindeutige Entscheidung gestatten, sollen beide Möglichkeiten kurz diskutiert werden.

Im ersten Fall bestünden keine strukturellen Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen polymerisierten Produkten. Die Ursache der kontinuierlichen Abnahme der Neigung von 0,93 bis 0,78 wäre dann in dem mit zunehmendem Molgewicht abnehmenden Durchspülungsgrad des Molekelknäuels zu suchen¹⁶. Nach Überlegungen von *Flory* kann diese Abnahme von α durch Zunahme des sogenannten Eigenvolumseffektes der Kettenmolekel annähernd kompensiert werden, so daß α über den ganzen Molgewichtsbereich konstant bleibt¹⁷. Es ist jedoch keineswegs sicher, daß diese Kompensation eine vollständige ist; in unserem Falle hieße das, daß die Abnahme von α infolge Abnahme des Durchspülungsgrades nur zum Teil durch den Eigenvolumseffekt kompensiert wird.

Der zweite Fall würde bedeuten, daß die Polymerisationstemperatur bzw. die Polymerisationsgeschwindigkeit einen charakteristischen Einfluß auf die innere Struktur des Polymeren ausübt. Die Möglichkeit von Kettenverzweigungen sowie den Einfluß, den eine Änderung der sogenannten Kopf-Schwanz-Struktur (head-tail) ausüben könnte, glauben wir ausschließen zu können. Es bleibt dann noch immer die Möglichkeit einer Stereoisomerie, wie bereits *Huggins*¹⁸ zur Erklärung der Ergebnisse von *Alfrey*, *Bartovic* und *Mark* vorgeschlagen hat und wie sie in offenbar besonders deutlicher Form an unter gewissen Bedingungen hergestellten Polyvinylisobutyläthern aufzutreten scheint¹⁹. Eine derartige Isomerie kann bei allen Polyvinylderivaten vom Typus $(-\text{CH}_2-\overset{\times}{\text{C}}\text{HR}-)_x$ am asymmetrischen $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atom auftreten, und zwar in dem Sinne, daß die asymmetrischen $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atome entweder d- oder l-Konfiguration besitzen. Als Extremfälle wäre dann folgendes denkbar:

¹⁶ *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. chem. Physics* **16**, 573 (1948).

¹⁷ *P. J. Flory*, *J. chem. Physics* **17**, 303 (1949).

¹⁸ *M. L. Huggins*, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1991 (1944).

¹⁹ *C. E. Schildknecht*, *S. T. Gross*, *H. R. Davidson*, *J. M. Lambert* und *A. O. Zoss*, *Ind. Engng. Chem.* **40**, 2104 (1948). — *C. E. Schildknecht*, *S. T. Gross* und *A. O. Zoss*, *ibid.* **41**, 1998 (1949).

Eine Kette, deren $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atome alle einheitlich d- bzw. l-Konfiguration hätten, oder eine Kette mit regelmäßig alternierenden d- und l- $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atomen. Es läßt sich mit Hilfe von Molekülmodellen leicht einsehen, daß derartige Unterschiede einen starken Einfluß auf die Rotationsmöglichkeit der Kettenglieder und damit auch auf die Knäuelung der Kette ausüben. Es ist hier vielleicht angebracht festzustellen, daß bei Polyisobutylen, das dem Typus $(-\text{CH}_2-\overset{\times}{\text{C}}\text{R}_2-)_x$ entspricht und kein $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atom enthält, die Beziehung $\lg [\eta] - g \bar{M}$ für unter verschiedensten Bedingungen erhaltene Fraktionen in einem weiten Molgewichtsbereich tatsächlich linear ist²⁰.

Es dürfte allerdings sehr schwierig sein, diese Verhältnisse bzw. deren Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bzw. der Kettenwachstumsgeschwindigkeit und ihren Einfluß auf die Form der Fadenmolekel zu untersuchen und direkt zu beweisen.

H. Mark hat den Vorschlag von *Huggins* aufgegriffen und angedeutet, daß er in folgenden Umständen eine mögliche Erklärung für die Abhängigkeit von α von der Polymerisationstemperatur sieht²¹: Er nimmt an, daß aus energetischen Gründen nur Ketten mit alternierender d-l-Konfiguration entstehen und daß bei großer Kettenwachstumsgeschwindigkeit die Knäuelung der Ketten stärker ist, als es den energetischen Gleichgewichtslagen der Kettenglieder entspricht. Diese energetisch ungünstigen Stellungen sind gewissermaßen eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände, die infolge der Höhe der zu überwindenden Energiewälle bei Normaltemperatur fixiert sind. Diese Ansicht hätte zur Folge, daß die Knäuelung der Molekel um so stärker ist, je größer die Kettenwachstumsgeschwindigkeit ist, das heißt α müßte mit steigender Polymerisationstemperatur abnehmen, während das Gegenteil der Fall ist. Andererseits kann man auch aus den größenordnungsmäßig bekannten Torsionsfrequenzen der C—C-Bindungen²² und der Höhe der Energiewälle abschätzen, daß bei allen unseren Polymerisationstemperaturen die Gleichgewichtskettenkonfiguration mit Sicherheit eingestellt ist und daß daher dieser Erklärungsversuch für das Verhalten der Polystyrole nicht zutrifft²³.

4. Zusammenfassung.

1. Es wurden thermische Anfangspolymerisate von Polystyrol bei 20, 60, 100, 140° C hergestellt und in Fraktionen zerlegt.

²⁰ *P. J. Flory*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 372 (1943).

²¹ *H. Mark*, *Anal. Chem.* **20**, 104 (1948).

²² *Mizushima, Morino, Watanabe, Simanouti* und *Yamaguchi*, *J. chem. Physics* **17**, 591 (1949).

²³ Auch die Verbrennungswärme von Polystyrolen erweist sich als unabhängig von der Polymerisationstemperatur. Vgl. *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, *Mh. Chem.*, im Druck.

2. Es wurde der osmotische Druck π in MÄK gemessen. Es ergibt sich, daß eine lineare Extrapolation der π/c -Werte zur Bestimmung von \bar{M} nicht zulässig ist. Es wurden daher MÄK-Aceton-Gemische verwendet, in denen π/c fast unabhängig von der Konzentration c ist. Es wurde die Differenz der linear extrapolierten Grenzwerte in MÄK und im Gemisch systematisch untersucht.

3. Es wurde die Grundviskosität $[\eta]$ in Toluol gemessen. Es ergibt sich, daß in der Beziehung $[\eta] = K \cdot \bar{M}^\alpha$ die Größe von K von der molekularen Einheitlichkeit des Polymeren abhängt. Außerdem nimmt K mit steigender Polymerisationstemperatur zu ($9,3 \cdot 10^{-7}$ bis $1,3 \cdot 10^{-5}$), während α abnimmt (0,93 bis 0,76).

4. Es werden zwei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten der beobachteten $[\eta]$ - \bar{M} -Beziehung diskutiert.