

Über die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung. Poly-p-chlorstyrol.

Von
J. W. Breitenbach und E. L. Forster.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Die Aufstellung einer Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung für Stoffe, die aus einem Gemisch polymerhomologer Molekel bestehen, hat nur einen Sinn, wenn sie sich auf Substanzen mit übereinstimmender Verteilungsfunktion bezieht. Es gibt zwei Extremfälle, in denen diese Bedingung sicher erfüllt ist: 1. So scharf fraktionierte Fraktionen, daß sie sich innerhalb der Versuchsfehler wie eine einheitliche Substanz verhalten. 2. Unfraktionierte Polymerisate, die unter kinetisch konstanten, vergleichbaren Bedingungen entstanden sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Substanzen untersucht, die der zweiten Klasse angehören. Es handelt sich um unfraktionierte Poly-p-chlorstyrole, die bei kinetischen Versuchen durch Wärmepolymerisation von reinem p-Chlorstyrol gewonnen wurden¹.

Es wurden Messungen an 5 verschiedenen Polymerisaten ausgeführt:

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen der
Poly-p-chlorstyrole.

Nr.	Polymerisations- temperatur °C	Polymerisations- dauer in Stdn.	Umsatz %
1	50	98	6,7
2	70	16	7,2
3	90,4	3,17	7,3
4	90	41,15	62,5
5	110	7,30	88,1

Viskositätsmessungen.

Die Grundviskositäten ($\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$) der Polymerisate wurden in Toluol und in Chlorbenzol bei 20° in einem modifizierten *Ostwald*-Viskosimeter bestimmt. Chlorbenzol wurde gewählt, weil es sich bei den Messungen von *Breitenbach* und *Thury*² als das beste unter den untersuchten Lösungsmitteln (größte Viskositätserhöhung) erwiesen hatte; Toluol, um einen direkten Vergleich mit den zahlreichen Messungen an Polystyrol zu ermöglichen.

Die Dimensionen des Viskosimeters waren derart gewählt, daß eine kinetische Korrektur überflüssig wird. Durch entsprechende Dimensionierung des Flüssigkeitsbehälters lassen sich durch Herstellung der Verdünnungen im Viskosimeter Messungen bei vier verschiedenen Konzentrationen ausführen, ohne daß das Viskosimeter zwischendurch entleert, gereinigt und getrocknet werden muß. 2 ccm der konzentriertesten Lösung genügen für eine Konzentrationsreihe. Die Konzentrationen der gemessenen Lösungen lagen zwischen 1 und 6 g/l, so daß die η_{sp} -Werte meist 0,1 bis 0,3 betragen.

Trägt man die Werte von η_{sp}/c gegen c oder gegen η_{sp} auf, so lassen sich in beiden Fällen mit guter Näherung Gerade durch die Meßpunkte legen. Die Extrapolation nach beiden Methoden führt zu praktisch gleichen Werten für die Grundviskosität (Mittel der absolut genommenen Differenzen = 0,6%). Die Steigung der Geraden im η_{sp}/c gegen c -Diagramm wächst mit steigender Grundviskosität.

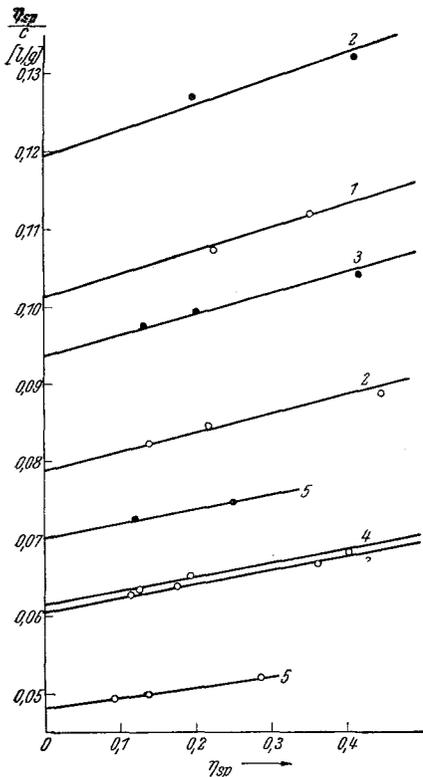
Abb. 1. Abhängigkeit des η_{sp}/c von η_{sp} in Toluol o und Chlorbenzol ●. Die Zahlen sind die Nummern der Polymerisate.

Bei der Darstellung η_{sp}/c gegen η_{sp} (Abb. 1) ist häufig eine Abwärtskrümmung im Bereich geringer Konzentrationen zu bemerken. Doch ist einerseits die Größe dieser Abweichung von der Linearität zu gering, andererseits die Genauigkeit von viskosimetrischen Daten nicht groß genug, um eine Aufgabe der bequemen Interpolationsformel von *Schulz*³ zu

¹ Unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Forster*.

² *J. W. Breitenbach* und *W. Thury*, Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. 83, 4 (1946).

³ *G. V. Schulz* und *G. Sing*, J. prakt. Chem. 161, 161 (1943).



rechtfertigen. Daher wurde aus den gemessenen Durchflußzeiten die Grundviskosität nach dieser Formel

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + 0,28 \eta_{sp})}, \quad \text{wobei } \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

t ... Durchflußzeit der Lösung,

t_0 ... Durchflußzeit des Lösungsmittels,

c ... Konzentration des Polymeren in g/l,

berechnet. Die in Abb. 1 eingezeichneten Geraden entsprechen dieser Gleichung. Alle Konzentrationsangaben sind in g/l. Die Dimension der Grundviskosität ist daher l/g.

Die Ergebnisse unserer Viskositätsmessungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Viskositätsmessungen an Lösungen von Poly-p-chlorstyrol in Toluol und Chlorbenzol.

Pol.-Nr.	Lösungsmittel	c (g/l)	η_{sp}	$[\eta]$	Mittelwert von $[\eta]$
1	Toluol	2,07	0,222	0,1010	0,1015
		3,11	0,348	0,1018	
		6,22 ₅	0,764	0,101	
	Chlorbenzol	1,64	0,301	0,169	0,165
		2,47	0,460	0,165	
		4,93	1,018	0,160 ₅	
2	Toluol	1,70	0,140	0,0793	0,0788
		2,55	0,216	0,0794	
		5,10	0,447	0,0778	
	Chlorbenzol	1,56	0,198	0,1204	0,1194
		3,12	0,412	0,1183	
3	Toluol	1,80 ₆	0,113	0,0608	0,0605
		2,71	0,173	0,0608	
		5,42	0,360	0,0598	
	Chlorbenzol	1,34	0,131	0,0942	0,0936
		2,02	0,200	0,0943	
		4,04	0,417	0,0923	
4	Toluol	1,96	0,124	0,0616	0,0615
		2,94	0,191	0,0618	
		5,88	0,400	0,0612	
5	Toluol	1,82	0,090	0,0482	0,0482
		2,74	0,136	0,0481	
		5,47	0,285	0,0483	
	Chlorbenzol	1,67	0,122	0,0702	0,0700
		3,35	0,250	0,0697	

Eine Gegenüberstellung der zusammengehörigen Grundviskositäten in Toluol und Chlorbenzol im doppelt logarithmischen Netz (Abb. 2) ergibt eine Gerade von der Form

$$\log [\eta]_{\text{Tol}} = 0,867 \log [\eta]_{\text{ClB}} - 0,315.$$

Ein Vergleich der Grundviskositäten von 3 und 4 (bei 90° polymerisiertes p-Chlorstyrol mit 7 bzw. 62% Umsatz) zeigt, daß diese wie beim

Styrol bis zu hohen Umsätzen vom Umsatz unabhängig sind.

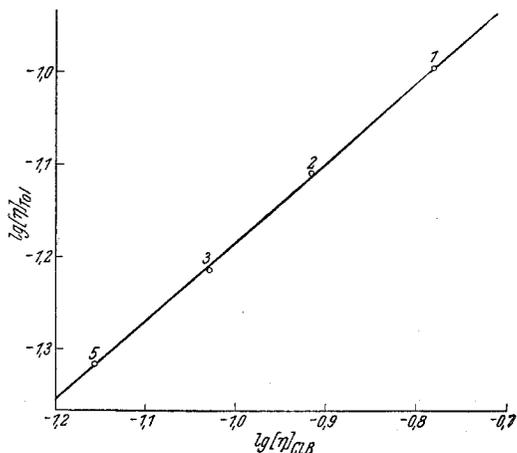


Abb. 2. Vergleich der Grundviskositäten von Poly-p-chlorstyrollösungen in Toluol und Chlorbenzol.

Osmotische Messungen.

Der osmotische Druck wurde in kleinen Einzellensosmometern nach G. V. Schulz⁴ (Fassungsraum der Zelle 0,5 bis 0,7 ccm) bestimmt. Als Membranen wurden Ultrafilter fein der Sartoriuswerke, Göttingen, verwendet. Die Kapillarschliffe wurden bei Messungen in Benzol mit einem Gemisch aus Glycerin, Mannit und Dextrin⁵, bei Messungen in Methyläthylketon und Methyläthylketon-

Aceton-Gemischen mit Leybold-Apiezonfett R⁶ abgedichtet.

Gemessen wurde in Benzol und teilweise auch in Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen in einem Wasserthermostaten bei 20° bei Konzentrationen von 6 bis 34 g/l⁷. Die Osmometer wurden so in das Lösungsmittel eingebracht, daß der Meniskus in der Kapillare noch schwach sank. Nach wenigen Std. stellte sich von oben kommend ein Gleichgewicht ein, dessen Konstanz während 12 bis 18 Stdn. überprüft wurde. Darauf wurden die Osmometer um wenige mm tiefer in das Lösungsmittel eingetaucht und eine neuerliche Einstellung des Gleichgewichts (diesmal aus entgegengesetzter Richtung) abgewartet. Dieses Verfahren hat nicht nur den Zweck, den Gleichgewichtswert zu überprüfen, sondern soll Verschiedenheiten in der Gleichgewichtshöhe je nach der Richtung, aus der das Gleichgewicht erreicht wurde, ausschalten. Unsere Erfahrungen haben nämlich gezeigt, daß die beiden Endwerte meist um wenige Zehntelmillimeter auseinander liegen. Ähnliche Beobachtungen wurden von Gee⁸ beschrieben.

Die bei 90° hergestellten Poly-p-chlorstyrole wurden sowohl in Benzol

⁴ Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

⁵ C. C. Meloche und W. G. Fredrick, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3265 (1932).

⁶ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. **81**, 570 (1950).

⁷ Eine ausführliche Darstellung der Meßmethodik findet sich bei J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).

⁸ G. Gee, Trans. Faraday Soc. **38**, 156 (1942).

wie auch in Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen gemessen. Abb. 3, in der die reduzierten osmotischen Drucke gegen die Konzentration aufgetragen sind, zeigt, daß für das Poly-p-chlorstyrol im

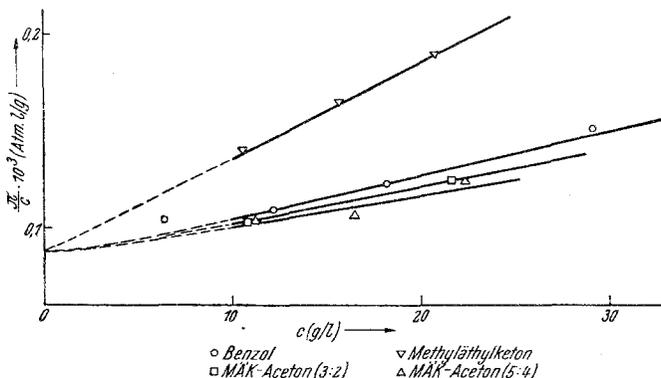


Abb. 3. Osmotische Messungen an Poly-p-chlorstyrol 3 in Benzol, Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen.

Gegensatz zum Polystyrol die Konzentrationsabhängigkeit in Methyläthylketon-Lösung stärker ist als in Benzol. In diesem Sinne ist also das Methyläthylketon für Poly-p-chlorstyrol ein besseres Lösungsmittel als

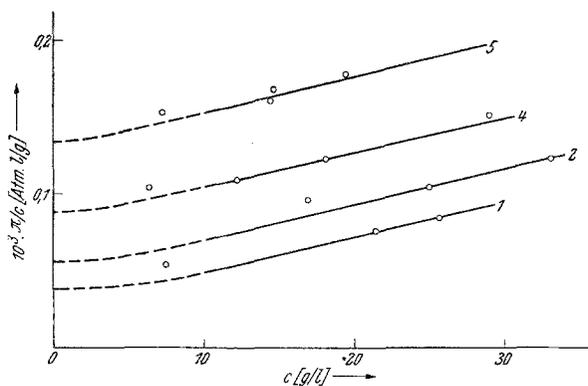


Abb. 4. Osmotische Messungen an Poly-p-chlorstyrolen in Benzol.

Benzol, was mit den früheren Viskositäts- und Quellungsbefunden² übereinstimmt. In den Gemischen von Methyläthylketon und Aceton wird durch den Zusatz des Fällungsmittels Aceton in Analogie zu den Verhältnissen beim Polystyrol die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes noch geringer.

Tabelle 3 faßt unsere osmotischen Meßergebnisse zusammen.

Abb. 4 zeigt, daß man die reduzierten osmotischen Drucke oberhalb einer Konzentration von etwa 10 g/l für alle gemessenen Polymerisate als

Tabelle 3. Osmotische Messungen an Poly-p-chlorstyrollösungen in Benzol, Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen.

Nr.	Lösungsmittel	c (g/l)	h (cm)	$\pi \cdot 10^3$ (Atm.)	$\pi/c \cdot 10^3$ (Atm. · l/g)	\bar{M}_{korr}	\bar{P}_{korr}
1	Benzol	7,52	0,51	0,436	0,055	618 000	4460
		21,45	1,90	1,62	0,075 ₃		
		25,66	2,53	2,16	0,083 ₉		
2	Benzol	16,95	1,90	1,62	0,095 ₈	432 000	3120
		25,05	3,05	2,60	0,104		
		33,20	4,80	4,10	0,123		
3	Benzol	6,18	0,75	0,64	0,104	274 000	1980
		12,19	1,56	1,33	0,109		
		18,14	2,57	2,20	0,122		
		29,05	5,15	4,40	0,151		
	MÄK	10,43	1,87	1,46	0,140		
		15,65	3,30	2,58	0,165		
		20,74	6,38	4,98	0,188		
	5 MÄK — 4 Ac.	11,16	1,51	1,17	0,104		
		16,50	2,26	1,75	0,106		
	3 MÄK — 2 Ac.	22,27	3,58	2,77	0,124		
		10,78	1,43	1,11	0,103		
			21,56	3,39	2,65	0,124	
5	Benzol	7,23	1,29	1,11	0,153	179 000	1290
		14,46	2,71	2,32	0,160		
		14,58	2,92	2,49	0,171		
		19,41	4,05	3,46	0,178		

lineare Funktion der Konzentration mit einer vom Molekulargewicht unabhängigen Steigung darstellen kann. Die Steigung beträgt $2,37 \cdot 10^{-6}$ Atm. l²/g². Die Meßwerte unterhalb der Konzentration 10 g/l liegen durchwegs oberhalb der dazugehörigen Geraden. Für die Bestimmung des Grenzwertes von π/c für die Konzentration $c = 0$ wurden in Betracht der geringen Genauigkeit der Messungen bei den kleinsten Konzentrationen ($c = 5$ g/l und weniger) die Korrekturwerte verwendet, die von *Frank* und *Breitenbach* für entsprechende Messungen an Polystyrolen in Methyläthylketon angegeben wurden⁹. Ein solcher Vorgang erscheint gerechtfertigt, da die Neigung in beiden Fällen (Poly-p-chlorstyrol in Benzol — Polystyrol in Methyläthylketon) nicht sehr stark abweicht. Die eingezeichneten Grenzwerte sind auf diese Weise ermittelt. Die daraus berechneten mittleren Molgewichte sind in Tabelle 3 unter \bar{M}_{korr} angeführt.

⁹ *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, Mh. Chem. 81, 570 (1950).

Die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung.

Ein Diagramm von $[\eta]$ in Toluol bzw. Chlorbenzol und \bar{M} im doppelt logarithmischen Netz (Abb. 5) zeigt innerhalb der Versuchsfehler einen linearen Verlauf im Sinne der Gleichungen

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha \quad \text{bzw.} \quad [\eta] = K' \bar{P}^\alpha.$$

Für Toluol gilt:

$$\log [\eta] = -4,33 + 0,575 \log \bar{M}, \quad [\eta] = 4,63 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0,575},$$

$$\log [\eta] = -3,10 + 0,575 \log \bar{P}, \quad [\eta] = 7,94 \cdot 10^{-4} \bar{P}^{0,575}.$$

Für Chlorbenzol:

$$\log [\eta] = -4,63 + 0,662 \log \bar{M}, \quad [\eta] = 2,34 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0,662},$$

$$\log [\eta] = -3,21 + 0,662 \log \bar{P}, \quad [\eta] = 6,17 \cdot 10^{-4} \bar{P}^{0,662}.$$

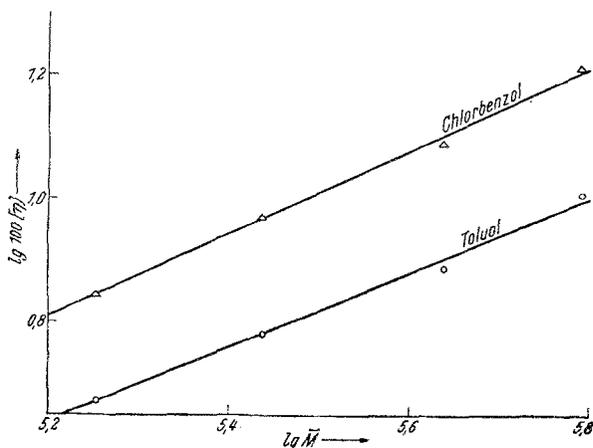


Abb. 5. Die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung für Toluol und Chlorbenzol.

Nach der Größe des Exponenten α beurteilt, ist Chlorbenzol für Poly-p-chlorstyrol immer noch ein schlechteres Lösungsmittel als Toluol für Polystyrol, für welches (unfraktionierte, kinetisch definierte Polymerisate) nach Breitenbach und Mitarbeitern¹⁰ gilt:

$$\log [\eta] = -5,18 + 0,802 \log \bar{M}, \quad [\eta] = 6,61 \cdot 10^{-6} \bar{M}^{0,802},$$

$$\log [\eta] = -3,56 + 0,802 \log \bar{P}, \quad [\eta] = 2,75 \cdot 10^{-4} \bar{P}^{0,802}.$$

Schon früher¹¹ wurde durch Viskositätsmessungen an Polystyrolfraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Fällungs-

¹⁰ J. W. Breitenbach, A. Renner, H. P. Frank und E. Kindl, Mh. Chem. 81, 455 (1950).

¹¹ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 77, 206 (1946).

mittel-Gemischen festgestellt, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen K bzw. K' und α in der Gleichung $[\eta] = K M^\alpha$ bzw. $[\eta] = K' \bar{P}^\alpha$ besteht. Die Beziehungen, die damals erhalten wurden, beruhten allerdings auf der Annahme, daß in Toluol α den Wert 1 hat (*Staudinger-Beziehung*). Das ist sicher nicht allgemein richtig. Wendet man die Ergebnisse von *Breitenbach* und *Frank*¹¹ auf die unfraktionierten Polymerisate an, was wahrscheinlich ohne größeren Fehler möglich ist, so erhält man einen Ausdruck von der allgemeinen Form

$$\log K' = A \alpha + B.$$

Die Konstanten A und B in dieser Gleichung ergeben sich unter Zugrundelegung von $\log [\eta]_{\text{Tol}} = -3,56 + 0,802 \log P$ zu $A = -1,943$ und $B = -2,00$ ¹². Damit kann man die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung für Polystyrol in einem beliebigen Lösungsmittel berechnen, wenn α oder K für das betreffende System bekannt ist. So ergeben sich für Polystyrol in Lösungsmitteln, die sich für dieses ebenso verhalten wie Toluol und Chlorbenzol für Poly-p-chlorstyrol ($\alpha = 0,575$ bzw. $0,662$), die Beziehungen

$$\log [\eta] = -4,28 + 0,575 \log \bar{M},$$

$$\log [\eta] = -3,12 + 0,575 \log \bar{P}$$

und

$$\log [\eta] = -4,62 + 0,662 \log \bar{M},$$

$$\log [\eta] = -3,29 + 0,662 \log \bar{P}.$$

Die große Ähnlichkeit dieser Beziehungen mit denen für das Poly-p-chlorstyrol springt in die Augen. Sie bedeutet, daß zwar bei so verwandten Substanzen wie Polystyrol und Poly-p-chlorstyrol die Wechselwirkung mit ein und demselben Lösungsmittel sehr verschieden sein kann, daß aber bei gleicher Wechselwirkung, also etwa bei gleicher Durchspülung der Molekelknäuel die Viskositätserhöhung nur mehr von der Molekelgröße abhängig ist.

Das legt den Gedanken nahe, daß es vielleicht doch möglich sein wird, allgemeingültige Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehungen für

¹² In letzter Zeit wurde von *Bawn* und Mitarbeitern über Viskositätsmessungen an Polystyrolfraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen publiziert [*C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin*, Trans. Faraday Soc. **46**, 1107 (1950), und *C. E. H. Bawn, T. B. Grimley, M. A. Wajid*, *ibid.* **46**, 1112 (1950)]. Diese Autoren kommen in vielen Punkten zu ähnlichen Ergebnissen wie *Breitenbach* und *Frank*, erwähnen allerdings diese Arbeit überhaupt nicht. Auch aus ihren Ergebnissen läßt sich eine lineare Abhängigkeit für $\log K$ von α folgern, von der Form $\log K' = -1,63 \alpha - 2,28$.

hochpolymere Stoffe mit vergleichbarer Verteilungsfunktion aufzufinden. Versuche in dieser Richtung werden durchgeführt.

Zusammenfassung.

5 unfraktionierte Poly-p-chlorstyrole, die durch Wärmepolymerisation bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 50 und 110°) unter kinetisch konstanten Bedingungen gewonnen wurden, werden auf ihr Viskositäts- und osmotisches Verhalten untersucht. Viskositätsmessungen werden in Toluol und Chlorbenzol, Messungen des osmotischen Druckes in Benzol und in einem Falle auch in Methyläthylketon und in Methyläthylketon-Aceton-Gemischen durchgeführt. Die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehungen werden mit den für Polystyrol gültigen verglichen. Es wird eine Beziehung zwischen den K - und α -Werten in der Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung angegeben.