

# Die Lichtstreuung der Lösungen unfraktionierter Polystyrole und von Fraktionen.

Von

**J. W. Breitenbach** und **E. Duch.**

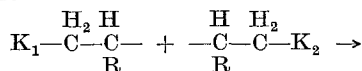
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

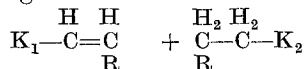
(Eingelangt am 14. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Lichtstreuungsmessungen werden in immer stärkerem Ausmaß zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekeln in Lösung angewandt. Die Methode ist theoretisch und experimentell so gut fundiert, daß es uns lohnend erschien, ihre Anwendung zur Lösung eines wichtigen polymerisationskinetischen Problems zu versuchen. Dieses offene Problem des Radikalkettenmechanismus der Polymerisation ungesättigter Verbindungen ist die Frage, ob die Abbruchsreaktion bei dieser Kettenreaktion durch die *Disproportionierung* oder durch die *Addition* zweier wachsender Ketten erfolgt, oder ob unter Umständen beide Mechanismen *nebeneinander* bestehen.

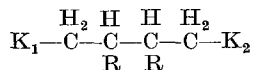
Abbruchsreaktion:



1. Disproportionierung:



2. Addition:



$\text{K}_1$  und  $\text{K}_2$  bezeichnen Polystyrolketten beliebiger Länge.

Falls das Auftreten von Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden kann, so ist im ersten Fall der mittlere Polymerisationsgrad der

<sup>1</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 379 (1935); **43**, 25 (1939).

Polymerisate identisch mit der mittleren kinetischen Kettenlänge, im zweiten Fall doppelt so groß. Außerdem besteht, was für unseren Zweck besonders wichtig ist, auch für jeden der beiden Fälle eine verschiedene *Verteilungsfunktion* für die Polymerisationsgrade im Polymerisat, wie zuerst *G. V. Schulz*<sup>2</sup> gezeigt hat. Diese verschiedene Verteilungsfunktion hat nämlich Einfluß auf das Ausmaß der optischen Trübung der Lösungen solcher Polymerisate. Für eine ideale Lösung einer Substanz mit der Konzentration  $c$  g/cm<sup>3</sup> und dem Molgewicht  $M$  ist die Trübung  $\tau$  ( $\tau = \tau' - \tau_0$ , Differenz zwischen der Trübung der Lösung  $\tau'$  und der des Lösungsmittels  $\tau_0$ , wobei  $\tau' = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$ , also der Extinktionskoeffizient der nicht absorbierenden Lösung ist) gegeben durch:

$$\tau = H c M,$$

wobei

$$H = \frac{32 \pi^3 n^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{3 \lambda^4 N_L}$$

ist.  $n$  ist der Brechungsindex des Lösungsmittels,  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes im Vakuum,  $N_L$  die *Loschmidtsche Zahl* und  $\frac{\partial n}{\partial c}$  die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex der Lösung<sup>2</sup>.

Enthält die ideale Lösung eine Reihe von Substanzen von verschiedenem Molgewicht ( $M_1, M_2 \dots M_n$ ) in verschiedener Konzentration ( $c_1, c_2 \dots c_n$ ), so ist ihre Trübung

$$\tau = H \sum_1^n c_i M_i.$$

Das Molgewicht  $\bar{M}_\tau$  einer einheitlichen Substanz, die bei der gleichen Konzentration  $c$

$$c = \sum_1^n c_i$$

die gleiche Trübung geben würde, ist daher

$$\bar{M}_\tau = \frac{\sum_1^n c_i M_i}{\sum_1^n c_i}.$$

Diesen Wert  $\bar{M}_\tau$  pflegt man als den Gewichtsmittelwert des Molgewichtes zu bezeichnen. Er wird aus der Trübung einer idealen Lösung erhalten nach

$$\bar{M}_\tau = \tau / H c.$$

<sup>2</sup> *P. Debye*, *J. appl. Physics* **15**, 338 (1944).

Bei einem Polymerisat mit dem mittleren Molgewicht  $\bar{M}$ , dessen Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten (Disproportionierungsabbruch) entspricht, ist

$$\bar{M}_\tau = 2 \bar{M},$$

wie man durch eine elementare Summierung zeigen kann<sup>3</sup>.  $\bar{M}$  ist die Zahl, durch die man das Gewicht einer bestimmten Menge des Polymeren dividieren muß, um die Anzahl der darin enthaltenen Mole zu erhalten. Sie wird durch osmotische Messungen ermittelt.

Für ein Polymerisat, bei dem jede Molekel aus zwei kinetischen Ketten besteht (Additionsabbruch), gilt

$$\bar{M}_\tau = 1,5 \bar{M}.$$

Es müßte also möglich sein, durch vergleichende osmotische und Trübungsmessungen, sofern die erreichbare Genauigkeit groß genug ist, eine Entscheidung zwischen den beiden Abbruchmechanismen zu finden. Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Versuch in dieser Richtung dar.

#### Apparatives und Eichung<sup>4</sup>.

Aus äußeren Gründen waren wir zu einer visuellen Messung gezwungen. Es wurde ein *Zeiß*sches Stufenphotometer verwendet. Unsere Meßanordnung war daher analog dem *Zeiß*schem Zusatzgerät zur Trübungsmessung, nur daß unter einem Winkel von 90° zum Primärstrahl gemessen wurde. Eine ähnliche Anordnung ist in der Literatur schon beschrieben<sup>5</sup> und wir verzichten daher auf nähere Angaben. Als Primärlicht wurde die durch entsprechende Filter isolierte Wellenlänge 5461 Å einer Quecksilberlampe verwendet. Zur Streulichtmessung genügten 5 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit.

Besonderer Wert wurde auf die absolute Eichung der Apparatur gelegt. Diese erfolgte mit Hilfe eines ideal diffus reflektierenden Plättchens aus rein weißem, sogenanntem amorphem Magnesit der Lagerstätte Kraubath (Steiermark), das matt poliert und mit Salzsäure geätzt worden war. Sein absolutes Reflexionsvermögen war 0,97<sup>6</sup>. Durch Vergleich der Streulichtstärke von besonders gereinigtem Benzol mit der Intensität des vom Plättchen reflektierten Lichtes wurde der Absolutwert der Trübung des Benzols  $\tau_{5461}$  zu

$$\tau_{5461} = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

bestimmt. Das stimmt befriedigend mit dem aus den Angaben von *Peyrot*<sup>7</sup>

<sup>3</sup> J. W. Breitenbach und H. Schneider, Mh. Chem. 78, 1 (1948).

<sup>4</sup> Die genauen experimentellen Angaben über alle hier mitgeteilten Versuche finden sich in der Dissertation von E. Duch, Universität Wien (1951).

<sup>5</sup> R. S. Stein und P. Doty, J. Amer. chem. Soc. 68, 159 (1946).

<sup>6</sup> Für die Überlassung zweier von der Ciba A. G., Basel, hergestellten Barytweißplättchen sowie für die Absolutmessung des Reflexionsvermögens dieser Plättchen und der Relativmessung des von uns präparierten Magnesitplättchens, die am eidgenössischen Amt für Maße und Gewichte in Bern ausgeführt wurden, sind wir Herrn Prof. Dr. H. König, Bern, zu großem Dank verpflichtet.

zu berechnenden, zweifellos genaueren Wert von  $2,33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  überein. Es ist damit gezeigt, daß unsere Meßanordnungen mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu messen gestattet.

### Polystyrole.

Wie schon erwähnt, konnte nur unter einem Winkel von  $90^\circ$  zum Primärstrahl gemessen werden. Wir beschränkten daher unsere Messungen auf verhältnismäßig niedrigmolekulare Polystyrole, bei denen die Ausdehnung der Molekel in der Lösung klein gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist, bei denen also keine merkliche Dissymmetrie der Streuung auftritt und daher die Trübung aus der Intensität des unter  $90^\circ$  gestreuten Lichtes ohne weiteres berechnet werden kann.

Die unfraktionierten Polystyrole wurden durch Polymerisation mit Benzoylperoxyd im Hochvakuum hergestellt. Die näheren Angaben befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und Molgewichte der unfraktionierten Polystyrole.

Bezeichnung	Peroxyd-konz. Mole/Mol Styrol	Polymerisations-			Peroxyd- umsatz %	Polymerisat	
		Temp. °C	Dauer St.	Umsatz %		$[\eta]_{\text{Tot}}$ lit/g	$\bar{M}^8$
PS 1 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	80	0,3	9,2	6,1	0,025	29 000
PS 3 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	58	1,75	6,5	—	0,039	50 000
PS 4 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	50	5	8,9	1,6	0,047	63 000
PS 7 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	58	3,5	11,5	3,6	0,068	100 000
PS 8 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,080	123 000
PS 9 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,076	115 000

Die Polystyrolfraktionen waren durch Fraktionierung eines bei  $150^\circ$  durch rein thermische Polymerisation gebildeten Polystyrols erhalten worden. F 1 ( $[\eta]_{\text{Tot}} = 0,091$ ,  $M = 160000$ ), F 2 ( $[\eta]_{\text{Tot}} = 0,0785$ ) und F 3 ( $[\eta]_{\text{Tot}} = 0,077$ ) wurden von A. Renner<sup>9</sup> durch fraktionierte Fällung aus Methyläthylketonlösung hergestellt (Zerlegung in 6 Fraktionen). F 7 wurde von E. Forster<sup>10</sup> auf die gleiche Weise als niedrigstmolekulare Fraktion eines in 7 Fraktionen zerlegten Polymerisats erhalten. Das Molgewicht wurde osmotisch in Benzol zu 42000 bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion.

Zur Ermittlung der Konstanten  $H$  ist die Bestimmung des Brechungsindex des Lösungsmittels  $n$  und die Abhängigkeit des Brechungsindex

<sup>7</sup> M. Peyrot, C. R. Acad. Sci. Paris **203**, 1512 (1936); Ann. de Physique (11) **9**, 335 (1938).

<sup>8</sup> Aus der Grundviskosität berechnet nach der osmotisch ermittelten Gleichung  $\log \bar{M} = 6,46 + 1,247 \log [\eta]_{\text{Tot}}$ ; vgl. J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

<sup>9</sup> Dissertation, Universität Wien (1950).

<sup>10</sup> Unveröffentlichte Versuche.

von der Konzentration des Polystyrols  $\frac{\partial n}{\partial c}$ , die bei den verwendeten kleinen Konzentrationen konstant ist, für  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  notwendig. In Tabelle 2 sind diese Größen für die untersuchten Systeme zusammengestellt.

Tabelle 2. Optische Konstanten der untersuchten Polystyrollösungen.

Lösungsmittel	$n$	$\frac{\partial n}{\partial c}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$H$ ( $\text{cm}^2 \text{ g}^{-2}$ )
Methyläthylketon.....	1,38029	0,220	$5,70 \cdot 10^{-6}$
Benzol .....	1,50404	0,106	$1,57 \cdot 10^{-6}$
Tetrachlorkohlenstoff ..	1,46283	0,141	$2,63 \cdot 10^{-6}$

In Abb. 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der Streulichtmessungen wiedergegeben.

Bei allen untersuchten Systemen besteht eine lineare Abhängigkeit der  $H c/\tau$ -Werte von der Konzentration. Die Schnittpunkte mit der Ordinatenachse können daher mit guter Genauigkeit bestimmt und daraus die Gewichtsmittelwerte der Molgewichte berechnet werden. Tabelle 3 enthält das Ergebnis dieser Berechnung.

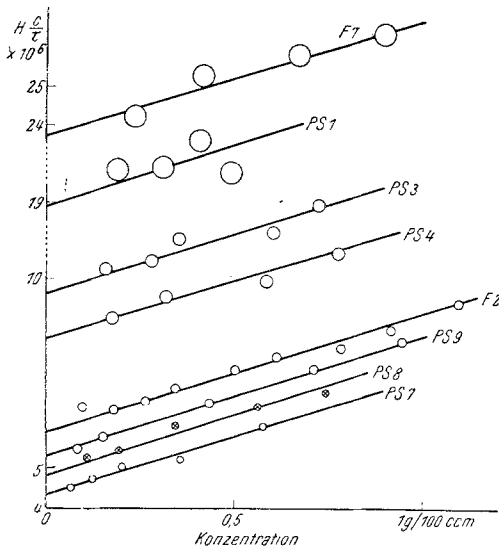


Abb. 1. Trübungsmessungen an Lösungen von Polystyrol in Methyläthylketon. Die Bedeutung der Bezeichnung der Substanzen ist im Text angegeben.

Bei F 7 fällt das Trübungsmittel mit dem mittleren Molgewicht zusammen. Die etwas größere Abweichung bei F 1 kommt wahrscheinlich daher, daß dieses nicht so scharf fraktioniert ist wie F 7. Bei den unfraktionierten Polymerisaten PS 1, PS 3, PS 4 und PS 7 ist der Trübungsmittelwert

annähernd doppelt so groß wie das mittlere Molgewicht. Nach dem eingangs Ausgeführten spricht das dafür, daß die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade dieser Polymerisate mit der der kinetischen Ketten identisch ist. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Übertragungsreaktion, sei es mit Monomerem oder

Tabelle 3. Vergleich zwischen  $\bar{M}_\tau$  und  $\bar{M}$  für unfraktionierte Polystyrole und Fraktionen.

Bezeichnung	Mittleres Molgewicht $\bar{M}$	Trübungsmittel $\bar{M}_\tau$	$\bar{M}_\tau/\bar{M}$
F 1 . . . . .	160 000	178 000	1,1
F 7 . . . . .	42 000	42 000	1,0
PS 1 . . . . .	29 000	53 000	1,8
PS 3 . . . . .	50 000	103 000	2,1
PS 4 . . . . .	63 000	119 000	1,9
PS 7 . . . . .	100 000	220 000	2,2
PS 8 . . . . .	123 000	200 000	1,6
PS 9 . . . . .	115 000	188 000	1,6

Peroxyd, wenn überhaupt, so nur eine sehr geringe Rolle spielt<sup>11</sup>, so ist die einfachste Erklärung für diesen Befund ein Disproportionierungsabbruch. Etwas in Frage gestellt wird diese Erklärung allerdings durch die Ergebnisse an PS 8 und PS 9, bei denen aber das mittlere Molgewicht vielleicht doch schon etwas zu hoch ist, um die Trübung nur aus einer Streulichtmessung unter 90° zu bestimmen. Zweifellos müssen hier noch Dissymmetriemessungen ausgeführt werden. Es ist aber bemerkenswert, daß von *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*<sup>12</sup> durch osmotische und Viskositätsmessungen an einem durch rein thermische Polymerisation gewonnenen Polystyrol und an daraus hergestellten Fraktionen gezeigt werden konnte, daß auch dort die Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten entspricht. Es scheint also diese Verteilung beim Polystyrol doch eine allgemeine Bedeutung zu haben.

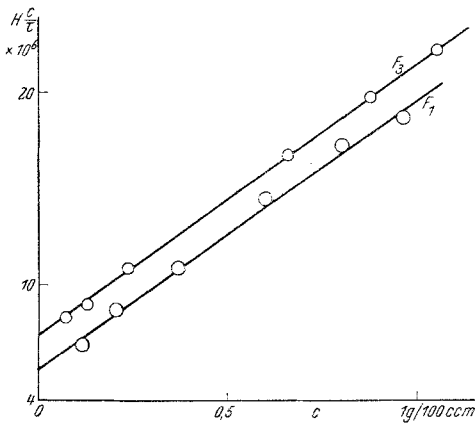


Abb. 2. Trübungsmessungen an Lösungen von zwei Polystyrolfraktionen (F 1, F 3) in Benzol.

Von Interesse ist noch eine Diskussion der Neigung der Trübungsgeraden ( $H \frac{c}{\tau}$  gegen  $c$ ). Innerhalb des von uns untersuchten Molgewichtsbereiches ist diese Neigung unabhängig vom Molgewicht. Sie beträgt für Benzol  $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2}$ , Tetrachlorkohlenstoff  $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2}$ , Methyläthylketon  $3,015 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2}$ . Diese Neigung ist die gleiche

<sup>11</sup> Unveröffentlichte kinetische Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Kindl*.

<sup>12</sup> *J. Polymer. Sci.* **6**, 609 (1951).

für Fraktionen und unfraktionierte Polymerisate. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer theoretischer Arbeiten<sup>13</sup>, aber im Widerspruch zu früheren Ergebnissen<sup>14</sup>, nach welchen Unterschiede in der Neigung bei Fraktionen und Gemischen von Fraktionen auftreten. Die Verteilungsbreite unserer unfraktionierten Polymerisate ist sicher so groß, daß eine Abhängigkeit der Neigung von der Verteilungsfunktion klar hätte zum Ausdruck kommen müssen. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß keine solche Abhängigkeit vorhanden ist.

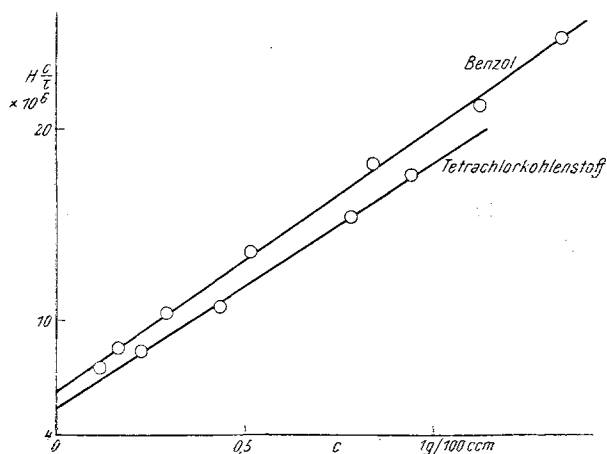


Abb. 3. Trübungsmessungen an Lösungen der Polystyrolfraktion F2 in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Bei dem System Polystyrol—Methyläthylketon, bei dem in dem untersuchten Molgewichtsbereich auch eine lineare Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration besteht<sup>15</sup>, ist es möglich, die Neigung der osmotischen und Trübungsgeraden miteinander in Beziehung zu setzen. Gilt nämlich für den reduzierten osmotischen Druck in einem bestimmten Lösungsmittel

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc$$

( $B$  ist eine für das betreffende Polymer-Lösungsmittelsystem charakteristische Konstante), so besteht für die Trübung in dem gleichen System die Gleichung

<sup>13</sup> Vgl. *H. C. Brinkman* und *J. J. Hermans*, *J. chem. Physics* **17**, 574 (1949).

<sup>14</sup> *P. M. Doty*, *B. H. Zimm* und *H. Mark*, *J. chem. Physics* **13**, 159 (1945). — *P. M. Doty*, *J. Chim. physique* **44**, 76 (1947).

<sup>15</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, *Mh. Chem.* **79**, 531 (1948). — *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, *ibid.* **81**, 570 (1950).

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT} c.$$

Aus den Lichtstreuungsmessungen berechnet sich  $B = 3,66 \cdot 10^6$  ( $\text{cm}^6 \text{g}^{-1} \text{sec}^{-2}$ ), aus osmotischen Messungen  $B = 3,5 \cdot 10^6$ . Die Übereinstimmung ist so gut, als man überhaupt nur erwarten kann.

Etwas unklar ist die Sachlage allerdings bei dem System Polystyrol—Benzol. In Abb. 4 ist die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von F 1 in Benzol wiedergegeben<sup>9</sup>.

Im Konzentrationsbereich von etwa 10 bis 30 g/l ist auch hier die Abhängigkeit linear, bei kleineren Konzentrationen tritt eine deutliche Aufwärtskrümmung ein. Aus der Neigung des linearen Teiles ergibt sich  $B = 1,9 \cdot 10^7$ . Dem Verlauf zwischen 0 und 10 g/l würde im Mittel etwa  $B = 1,1 \cdot 10^7$  entsprechen. Der aus der Trübungsgeraden, die im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 10 g/l bestimmt wurde, berechnete  $B$ -Wert ist  $1,72 \cdot 10^7$ . Er entspricht also viel eher dem aus dem linearen Teil der  $\pi/c$ -Kurve zwischen 10 und 30 g/l berechneten Wert. Um die Frage

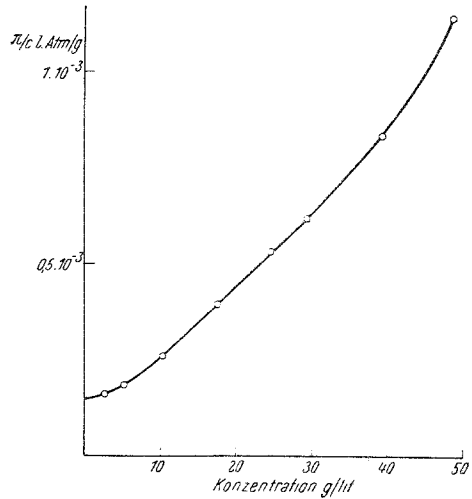


Abb. 4. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration. F 1 in Benzollösung.

nach einer eventuellen Krümmung der  $Hc/\tau$ -Funktion bei kleinen Konzentrationen mit größerer Genauigkeit beantworten zu können, haben wir F 2 in Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen. Das Eigenstreulicht des Tetrachlorkohlenstoffes ist nämlich bedeutend kleiner als das des Benzols, das vom gelösten Polymeren herrührende Streulicht hat dagegen eine größere Intensität und die Steigung der Geraden ist fast die gleiche wie im Benzol. Aber auch bei der so erreichten größeren Genauigkeit ist der Verlauf vollständig linear (siehe Abb. 3). Die Abweichung der beiden Ordinatenschnittpunkte voneinander ( $6,2 \cdot 10^{-6}$  in Benzol,  $5,4 \cdot 10^{-6}$  in Tetrachlorkohlenstoff) sowie von dem in Methyläthylketon ( $6,0 \cdot 10^{-6}$ ) ist wohl zu gering, um irgendwelche Schlüsse zu erlauben. Die Unstimmigkeit mit den osmotischen Messungen bezüglich der Neigung bei kleinen Konzentrationen bedarf noch einer weiteren Untersuchung.



### Zusammenfassung.

1. Die Trübung von Lösungen von Polystyrolen mit mittleren Molgewichten zwischen 29000 und 160000 wurde in Methyläthylketon, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gemessen.

2. Es wurde an durch Polymerisation unter kinetisch definierten Bedingungen erhaltenen Polymerisaten, und zwar sowohl an *unfraktionierten*, als auch an *Fraktionen* gemessen. Die Trübungsmittelwerte (Gewichtsmittelwerte) des Molgewichtes der unfraktionierten Polymerisate sind in vier Fällen etwa doppelt so groß als die mittleren Molgewichte. Daraus wird geschlossen, daß die Abbruchsreaktion bei der Polymerisation eine *Disproportionierung* ist.

3. Die Neigungen der Trübungsgeraden ( $H c/\tau$  gegen  $c$ ) sind für unfraktionierte Polymerisate und Fraktionen gleich. Sie sind in dem untersuchten Bereich vom Molgewicht unabhängig. Für das System Polystyrol—Methyläthylketon wird der von der Theorie geforderte quantitative Zusammenhang zwischen der Neigung der Trübungs- und osmotischen Geraden experimentell bestätigt.